Untersuchungen zur Bildungsweise, Konstitution und Reaktivität von Polychlor-hexatrienen

(Ein Beitrag zur sterischen Mesomeriehinderung)

INAUGURALDISSERTATION

der Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Julius-Maximilians-Universität Würzburg

vorgelegt von

Dipl. Chem. Klausmartin Kiepert

Würzburg 1955

Die Inauguraldissertation ist in ihren wesentlichen Ergebnissen niedergelegt in „Liebigs Annalen der Chemie", Band *593*, Seite 55 bis 80 (1955) sowie in „Chemische Berichte", Band *88*, Seite 733 bis 741 (1955).

Diese Sonderabdrucke liegen hier vor.

(Mitteilungen aus dem Chemischen Institut
der Universität Würzburg)

(Eingelaufen am 29. Dezember 1954)

Untersuchungen zum Verlauf der Dechlorierung von 1-Heptachlorpropan durch Aluminium, zugleich Beitrag zur sterischen Mesomeriehinderung von Polychlor-polyenen*)

Von *Alfred Roedig* und *Klaus Kiepert***)

(Mit 2 Figuren im Text)

Vor einigen Jahren haben wir über die partielle Dechlorierung von Perchlor-propan mit Aluminium in Äther berichtet, die zu den Perchlor-hexatrienen und dem roten Perchlor-fulven führt[1])[2]).

Die Ergebnisse einer analogen vom 1-H-Heptachlor-propan (I) ausgehenden Synthese von Polychlor-hexatrienen wurden bereits 1948 kurz mitgeteilt und der Verlauf der Reaktion wurde folgendermaßen aufgefaßt[3]).

$$\underset{\text{I}}{CCl_3—CCl_2—CHCl_2} \longrightarrow \underset{\text{II}}{CCl_2=CCl—CHCl_2} \longrightarrow$$

$$\underset{\text{III}}{CCl_2=CCl—CHCl—CHCl—CCl=CCl_2} \longrightarrow \underset{\text{IV}}{CCl_2=CCl—CH=CH—CCl=CCl_2}$$

Demnach sollte der erste Schritt der Reaktion in einer 1,2-Dechlorierung zum 1-H-Pentachlor-propen-(2) (II) bestehen, das vermöge der Reaktivität seiner Allylchloratome unter der Wirkung von weiterem Aluminium über das 3,4-Di-H-oktachlor-hexadien-(1,5) (III) schließlich in das nicht weiter dechlorierbare 3,4-Di-H-hexachlor-hexatrien-(1,3,5) (IV) übergeht. Für eine gleichzeitig entstehende, allerdings nicht rein erhaltene isomere Verbindung

---

*) II. Mitteilung über „Aufbauende Enthalogenierung von Polychlor-Verbindungen".

**) Teilauszug der Dissertation K. Kiepert, Würzburg 1955.

[1]) A. Roedig, Liebigs Ann. Chem. **569**, 161 (1950), I. Mitteilung dieser Reihe.

[2]) A. Roedig, G. Voss u. E. Kuchinke, Liebigs Ann. Chem. **580**, 24 (1953).

[3]) A. Roedig, Experientia **4**, 305 (1948).

Tag der mündl. Prüfung:

22. Juli 1955

$C_6H_2Cl_6$, die beim Erhitzen leicht in Pentachlor-benzol übergeht, wurde die Konstitution des 1,6-Di-H-hexachlor-hexatrien-(1,3,5) (V) angenommen.

$$CHCl{=}CCl{-}CCl{=}CCl{-}CCl{=}CHCl$$
V

Im folgenden erbringen wir einen einwandfreien Beweis für die Richtigkeit des seinerzeit für wahrscheinlich gehaltenen Reaktionsablaufes. Dieser war allerdings sowohl durch die bekannte Reaktionsträgheit von Polychlor-Verbindungen als auch durch einige zu unserer Auffassung im Widerspruch stehende Behauptungen der Literatur sehr erschwert.

So hat H. J. Prins[4]) kurz nach dem Erscheinen unserer vorläufigen Mitteilung die Synthese eines 1,3- oder 1,4-Di-H-hexachlor-hexatrien-(1,3,5) (VI) bzw. (VII) vom Schmp. 98—99° aus 1,3-Di-H-tetrachlor-propen-(1) veröffentlicht, das, wie wir feststellten, mit dem von uns aus 1-H-Heptachlor-propan gewonnenen 3,4-Di-H-hexachlor-hexatrien (IV) identisch ist.

$$CHCl{=}CCl{-}CH{=}CCl{-}CCl{=}CCl_2$$
VI

$$CHCl{=}CCl{-}CCl{=}CH{-}CCl{=}CCl_2$$
VII

Ferner war schon von T. van der Linden[5]) ein 1,6-Di-H-dodekachlor-hexan (VIII) vom Schmp. 108—110° beschrieben worden, das in allen Eigenschaften mit dem Chlorierungsprodukt unseres 3,4-Di-H-hexachlor-hexatrien (IV) übereinstimmt, so daß diesem bei Gültigkeit von Formel IV für das Hexachlor-hexatrien nur die Konstitution des 3,4-Di-H-Isomeren (IX) zukommen konnte.

$$CHCl_2{-}CCl_2{-}CCl_2{-}CCl_2{-}CCl_2{-}CHCl_2$$
VIII

$$CCl_3{-}CCl_2{-}CHCl{-}CHCl{-}CCl_2{-}CCl_3$$
IX

Auf die Klärung der Widersprüche, die sich bezüglich der Konstitution des Hexachlor-hexatriens vom Schmp. 98° durch die neue Synthese von H. J. Prins ergeben, kommen wir in der nachfolgenden Abhandlung zurück[6]).

Reaktionsprodukte der stufenweisen Dechlorierung von 1-H-Heptachlor-propan

1-H-Heptachlor-propan (I) wird von Aluminium in Äther etwas langsamer enthalogeniert als die perchlorierten C_3-Verbindungen[1]). Heftige, nach äußerer Wärmezufuhr einsetzende Dechlorierungen, wie sie beim Perchlor-propen häufig

[4]) H. J. Prins, Rec. **68**, 217 (1949).
[5]) T. van der Linden, Rec. **57**, 401 (1938).
[6]) A. Roedig, u. K. Kiepert, Liebigs Ann. Chem. **593**, 71 (1955).

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

sind, wurden seltener beobachtet. Setzt man von vornherein etwas Aluminiumchlorid zu, so kann die Reaktion im allgemeinen etwas rascher in Gang gebracht werden. Ein maximaler Enthalogenierungsgrad von 57,2%, wie er sich aus der summarischen Gleichung (1) berechnet, wird mit den verschiedenen Aluminiumsorten nach verschiedenen Zeiten erreicht (s. Tab.).

(1) $$6\ C_3HCl_7 + 8\ Al = 3\ C_6H_2Cl_6 + 8\ AlCl_3$$

Zur Gewinnung der Hexachlor-hexatriene sind Aluminiumspäne der früher angegebenen Zusammensetzung[1]) am besten geeignet. Mit den weniger reaktiven Aluminiumsorten lassen sich die Zwischenstufen besser fassen.

Tab. 1. Dechlorierungsgrad von 1-H-Heptachlor-propan (I) mit Aluminium in siedendem Äther in %

Zeit	Pulver	Grieß	Späne
5 h	—	—	36,2 (+); 38,4 (+)
16 h	0,4	22,4; 26,4 (+)	57,0; 58,0 (+); 57,2 (+)
30 h	13,5 (+)	29,1 (+)	58,0; 56,7
50 h	32,5 (+); 33,8 (+)	43,7 (+)	58,2 (+)

(+) mit 1% $AlCl_3$-Zusatz; — nicht geprüft.

Die präparative Aufarbeitung von Ansätzen mit einem Dechlorierungsgrad von 57—58% liefert ein schwach gelbliches Öl (Sdp. 98—106°/0,05), aus dem sich das Hexachlor-hexatrien (IV) vom Schmp. 98° kristallin abscheidet. Die Kristallisation ist aber stets unvollständig. 60—70% des Öles bleiben gewöhnlich flüssig. Wiederholt man die Hochvakuumdestillation des von dem kristallinen Hexachlor-hexatrien abgetrennten Öles mehrmals, so finden sich schließlich lange, farblose Nadeln vom Schmp. 85—86° darin. Das Öl selbst ist infolge allmählicher HCl-Abspaltung kaum längere Zeit kristallfrei zu halten. Die Vermutung, daß es sich bei dieser niemals vollständig entfernbaren Verunreinigung um Pentachlor-benzol handelt, wurde durch die Analyse und die Überführung in Nitropentachlor-benzol[7]) bestätigt. Ein von dem kristallisierten Isomeren befreites, flüssiges $C_6H_2Cl_6$ der Konstitution V kann man durch Ozonbehandlung des Rohöls erhalten, wovon später noch die Rede sein wird.

Unterbricht man die Dechlorierung des 1-H-Heptachlor-propans bei einem Enthalogenierungsgrad von etwa 15%, so kann man neben viel unverändertem Ausgangsmaterial eine farblose Flüssigkeit vom

[7]) A. F. Holleman, Rec. **44**, 851 (1925).

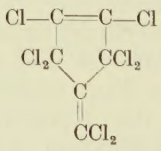
Sdp. 185° gewinnen, die bei 80° rasch Chlor addiert und in 1-H-Heptachlor-propan (I) zurückverwandelt wird, also 1-H-Pentachlor-propen-(2) (II)[8][9]) ist. Mit fortschreitender Enthalogenierung bleibt dessen Menge annähernd konstant, während bei gleichzeitiger Abnahme des 1-H-Heptachlor-propans der Anteil der hochsiedenden Öle zunimmt. Aus diesen kristallisiert bei 30—45-proc. Dechlorierung zuweilen für sich, meist aber im Gemisch mit dem Hexachlor-hexatrien (IV) das Oktachlor-hexadien (III) vom Schmp. 106° in feinen, weißen Nadeln aus.

Reaktionen des 3,4-Di-H-hexachlor-hexatrien-(1,3,5) (IV)

Um eine cyclische Struktur des $C_6H_2Cl_6$ vom Schmp. 98° auszuschließen, mit der in Anbetracht der bekannten Ringschlußneigung von Polychlor-polyenen zu rechnen war, haben wir die Verbindung dem früher beschriebenen Reduktionsversuch [2])[10]) mit Zinkstaub und Alkohol unterworfen und ein orangerotes Kupfersalz eines bislang unbekannten Poly-acetylens erhalten, welches wir als das Hexa-di-in-(1,5)-en-(3) (X) ansprechen[11]). Leitet man die bei der Reduktion entwickelten Gase in Brom-Chloroformlösung, so läßt sich ein Hexabromid des Kohlenwasserstoffs vom Schmp. 178° —wahrscheinlich das 1,3,4,6-Tetra-H-hexabrom-hexadien-(1,5) (XI) — fassen.

$$\underset{\text{X}}{CH{\equiv}C{-}CH{=}CH{-}C{\equiv}CH} \xrightarrow{Br_2} \underset{\text{XI}}{CHBr{=}CBr{-}CHBr{-}CHBr{-}CBr{=}CHBr}$$

Die offenkettige Struktur wird weiterhin durch das Ergebnis der Behandlung mit flüssigem Chlor im Einschlußrohr erhärtet, die eine Absättigung von drei Doppelbindungen zur Folge hat. Eine partielle Chlorierung nur einer Doppelbindung, die nur die mittel-



XII

[8]) S. Levy u. A. Curchod, Liebigs Ann. Chem. **252**, 337 (1889).
[9]) H. J. Prins, J. pr. Chem. (2) **89**, 419 (1914).
[10]) A. Roedig u. A. Kling, Liebigs Ann. Chem. **580**, 20 (1953).
[11]) Herrn Dr. W. Hunsmann in den Chemischen Werken Hüls ist es inzwischen gelungen, das nach unserer Methode dargestellte Hexa-di-in-(1,5)-en-(3) zu isolieren und näher zu charakterisieren.

ständige, normale Aethylenbindung sein kann, und zum Oktachlor-hexadien (III) vom Schmp. 106° führt, gelingt mit Chlorgas bei 165—170°. — Oberhalb 180° bildet sich mit Chlor unter gleichzeitiger Substitution das Perchlor-(1)-methylen-cyclo-penten-(3) (XII).

Ebenso ist die Chlorierung im UV-Licht bei Raumtemperatur allem Anschein nach mit einem Fünfringschluß verbunden. Es werden nur 2 Mol Chlor aufgenommen zu einem $C_6H_2Cl_{10}$ vom Sdp. 138—145°/0,01, das beim Behandeln mit flüssigem Chlor im Druckrohr kein Dodekachlor-hexan liefert. Auch wird unter der Wirkung von Aluminiumspänen in Äther aus dem $C_6H_2Cl_{10}$ kein Hexachlor-hexatrien zurückgebildet. Das tiefrote, äußerst zersetzliche Reduktionsprodukt, dessen Reindarstellung bisher nicht gelang, ist höchst wahrscheinlich ein Tetrachlor-fulven.

Brom wird in CCl_4 bei Zimmertemperatur im Dunkeln nur sehr langsam — am Licht aber rasch — aufgenommen.

Das gebildete 3,4-Di-H-3,4-dibrom-hexachlor-hexadien-(1,5) (XIII) vom Schmp. 128—129° enthält sehr labil gebundenes Brom.

$$CCl_2{=}CCl{-}CHBr{-}CHBr{-}CCl{=}CCl_2$$

XIII

Durch Aluminiumspäne oder Lithium-aluminium-hydrid in Äther wie auch einfach durch Erhitzen über den Schmp. hinaus läßt sich das Brom leicht wieder abspalten. Allem Anschein nach sind die Brom-Atome stark positiviert, denn mit Kaliumhydroxyd in Aceton oder mit Pyridin wird nicht Bromwasserstoff, sondern analog dem bekannten Verhalten des β-Stilben-dibromids[12,13,14]), Brom entzogen. Im gleichen Sinne wirkt auch Acetessigester.

Von Kaliumpermanganat in Acetonlösung wird das 3,4-Di-H-hexachlor-hexatrien (IV) überaus leicht oxydativ zerstört[15]). Das dabei als Zwischenstufe auftretende Trichlor-acrolein (XIV) konnte in Form seines 2,4-Dinitro-phenyl-hydrazons nachgewiesen werden.

Sehr glatt gelingt die Ozonspaltung des 3,4-Di-H-hexachlor-hexatriens (IV), wobei ausschließlich die Doppelbindung der 3,4-Stellung angegriffen wird. Durch Hydrolyse des Ozonids erhält man Trichlor-acrolein (XIV) und Trichlor-acrylsäure (XV) in guter Ausbeute. Damit ist die 3,4-Stellung der Wasserstoff-Atome von IV völlig eindeutig bewiesen.

$$CCl_2{=}CCl{-}CHO \qquad\qquad CCl_2{=}CCl{-}COOH$$

XIV XV

[12]) P. Pfeiffer, Ber. dtsch. chem. Ges. **45**, 1812 (1912).
[13]) J. Ostromyslenski u. P. Alabjew, J. pr. Chem. (2) **83**, 506 (1911).
[14]) K. Wöhlisch, Dissertation Würburg 1954.
[15]) Siehe auch A. Roedig u. E. Degener, Chem. Ber. **86**, 1471 (1953).

Während sich also die Doppelbindung der 3,4-Stellung gegenüber Halogenen und Ozon vollkommen normal verhält, erfährt die Verbindung unter der Wirkung von Chromschwefelsäure oder rauchender Salpetersäure statt einer Aufspaltung eine unerwartete Hydrolyse und Dehydrierung unter Bildung einer Dicarbonsäure $C_6H_4O_4Cl_2$, die bei 290° verkohlt, ohne zu schmelzen. Der Dimethylester vom Schmp. 153° stimmt in allen Eigenschaften mit dem bekannten Ester der *trans-*, *trans*-α,α'-Dichlor-muconsäure (XVI) von A. Rupe[16]) und E. H. Farmer[17]) überein.

HOOC—CCl=CH—CH=CCl—COOH

XVI

Das Verhalten des 3,4-Di-H-hexachlor-hexatrien-(1,3,5) (IV) gegen rauchende Salpetersäure steht im auffälligen Gegensatz zu der enormen Beständigkeit der Perchlor-hexatriene gegenüber hydrolysierenden Agenzien[2]). Anscheinend liegt ein mesomeriefähiges System vor, dessen Reaktivität in dem vorliegenden Fall durch Grenzformel b bestimmt wird, in der das konjugierte Bindungssystem der Dichlor-muconsäure gewissermaßen schon vorgebildet ist.

$CCl_2=CCl-\overset{\oplus}{C}H-\underline{\overset{\ominus}{C}}H-CCl=CCl_2 \quad \longleftrightarrow \quad \overset{\oplus}{C}Cl_2-CCl=CH-CH=CCl-\underline{\overset{\ominus}{C}}Cl_2$

(a) (b)

An Stuart-Briegleb-Kalotten läßt sich ein ebener Molekülbau nachweisen, so daß im Gegensatz zu den sterisch mesomeriegehinderten Perchlor-hexatrienen[2]) eine völlig normale Konjugation aller drei Doppelbindungen vorliegen muß. Dies bestätigt das UV-Absorptionsspektrum, das im Vergleich zu denen der Perchlor-hexatriene überraschend weit in den Bereich längerer Wellen verschoben ist und eine charakteristische Auflösung des Maximums in drei Teilbanden (λ_{max} 290 mμ, 302,5 mμ und 317,5 mμ) aufweist[18]) (Fig. 1).

Daß die räumlich bedingte Konjugationsstörung der Perchlor-hexatriene nur eine teilweise ist (Verdrehung der π-Elektronen-

[16]) A. Rupe, Liebigs Ann. Chem. **256**, 8 (1890).

[17]) E. H. Farmer, J. chem. Soc. [London] **123**, 2545 (1923). Die α,α'-Stellung der Chlor-Atome wird in dieser Arbeit nur als sehr wahrscheinlich angesehen, auch K. Bernhauer und A. Iglauer [Biochem. Z. **249**, 211 (1932)] bezeichnen die Konstitution der α,α'-Dichlor-muconsäure als noch nicht sicher feststehend. Nach unseren Versuchen kann nunmehr an Formel XVI kein Zweifel mehr bestehen.

[18]) Die Verbindung besitzt *trans*-Konfiguration. Über *cis*-3,4-Di-H-hexachlor-hexatrien-(1,3,5) siehe A. Roedig u. K. Kiepert, Chem. Ber. **88** (1955).

ebenen am Modell 45°), geht aus den Unterschieden ihrer Lichtabsorptionskurven und der des 3,4-Di-H-oktachlor-hexadien-(1,5) hervor. Immerhin scheint sie groß genug zu sein, um die beobachteten sehr krassen Unterschiede der Reaktivität zwischen den Perchlor-hexatrienen und dem 3,4-Di-H-hexachlor-hexatrien hervorzubringen, die auf dieser Basis eine befriedigende Erklärung finden.

Im übrigen ist beim 3,4-Di-H-hexachlor-hexatrien (IV) infolge des +F-Effektes der perchlorierten Endgruppen eine „Elektronenverarmung" an der —CH=CH-Bindung zu erwarten, wodurch deren Reaktionsfähigkeit stark herabgesetzt wird. Außer der Halogenaddition und der Ozonspaltung haben wir bisher keine der üblichen Äthylenreaktionen (z. B. Anlagerung von Benzopersäure, Dibenzoyl-peroxyd, Halogenwasserstoff, Maleinsäure-anhydrid und Diazomethan) herbeiführen können. Die Wasserstoffaufnahme ist in ganz ähnlicher Weise erschwert wie bei dem von A. L. Henne und S. Kaye[19]) untersuchten Trifluormethyl-äthylen. Erst bei 200° und 200 atm Druck in Gegenwart von Raney-Nickel läßt sie sich erzwingen. Ein definiertes Reaktionsprodukt konnte aber bisher nicht isoliert werden.

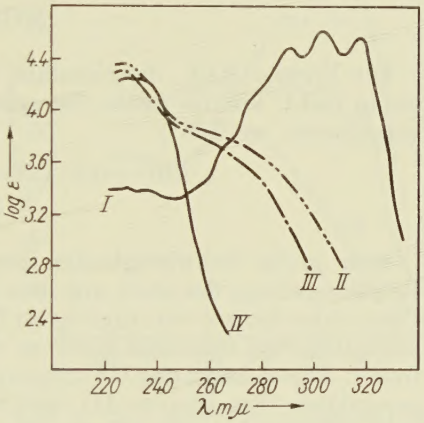


Fig. 1. UV-Absorptionsspektren in Alkohol

I 3,4-Di-H-hexachlor-hexatrien-(1,3,5); II α-Perchlor-hexatrien-(1,3,5); III β-Perchlor-hexatrien-(1,3,5); IV 3,4-Di-H-oktachlor-hexadien-(1,5)

Reaktionen von 1,6-Di-H-hexachlor-hexatrien-(1,3,5) (V)

Das bei der Dechlorierung von 1-H-Heptachlor-propan (I) als Hauptprodukt anfallende flüssige $C_6H_2Cl_6$ (Sdp.: 98-106°/0,05) zersetzt sich schon bei Raumtemperatur allmählich unter HCl-Abspaltung. Bei 230° entweicht Chlorwasserstoff in Strömen. Durch anschließende Vakuumdestillation läßt sich Pentachlor-benzol in 80-proc. Ausbeute gewinnen[20]). Im Vergleich mit dem Hexachlor-hexatrien IV ist die Reaktionsfähigkeit der Verbindung außerordentlich stark vermindert. Gegenüber Ozon ist sie vollkommen beständig. Auch gelingt es nicht, mit starken Säuren eine Hydrolyse herbeizuführen. Mit flüssigem Chlor im Druckrohr entsteht ein farbloses, sehr viskoses Öl (Sdp. 125—130°/0,05), das wahrscheinlich die Zusammensetzung $C_6H_2Cl_{10}$ besitzt, denn bei der Behandlung

[19]) A. L. Henne u. S. Kaye, J. Amer. chem. Soc. **72**, 3369 (1950).

[20]) Das Hexachlor-hexatrien IV ist demgegenüber bis zu 250° beständig. Oberhalb 270° verharzt es, ohne daß sich Pentachlor-benzol nachweisen läßt.

mit 2 Mol Kaliumhydroxyd in Alkohol geht es in α-Perchlor-hexatrien (XVIII) über. Die Abschwächung der Reaktivität gegenüber der des Hexachlor-hexatriens IV sowie die zum α-Perchlor-hexatrien führende Reaktionsfolge lassen sich nur durch die Konstitution V entsprechend dem Übergang V → XVII → XVIII verstehen.

$$V \longrightarrow \underset{XVII}{CHCl_2—CCl_2—CCl=CCl—CCl_2—CHCl_2} \rightarrow$$

$$\underset{XVIII}{CCl_2=CCl—CCl=CCl—CCl=CCl_2}$$

Die Formel XIX, die ebenfalls mit diesen Ergebnissen im Einklang steht, konnte durch die später beschriebenen Versuche ausgeschlossen werden[6]).

$$\underset{XIX}{CHCl=CCl—CCl=CH—CCl=CCl_2}$$

Sehr große Schwierigkeiten bereitet, wie bereits erwähnt, die Reindarstellung des stets mit dem kristallisierten Isomeren IV und Pentachlor-benzol verunreinigten Hexachlor-hexatriens V. Von dem kristallisierten Isomeren konnten wir es durch Ozonbehandlung befreien. Fig. 2 zeigt das UV-Absorptionsspektrum eines rohen, ungereinigten Öles (Kurve II), welche die Verunreinigung durch das kristallisierte Isomere (Kurve I) deutlich erkennen läßt. Nach 37 bis 45-stündiger Ozonisation ändert sich die Lichtabsorptionskurve nicht mehr. Das Absorptionsspektrum der reinen Substanz ist demjenigen der Perchlor-hexatriene (s. Fig. 1) außerordentlich ähnlich und im Vergleich zu dem des kristallisierten Isomeren, der sterischen Konjugationsbehinderung entsprechend, sehr stark nach kürzeren Wellenbereichen verschoben und praktisch ohne Feinstruktur. Alle diese Befunde stehen im besten Einklang mit Formel V. Ein Hexachlor-cyclohexadien, welches die Leichtigkeit der Pentachlorbenzolbildung ebenfalls erklären würde, kann nicht vorliegen, da sich das Pentachlor-benzol aus dem $C_6H_2Cl_6$ nur auf thermischem Wege, nicht aber durch Alkalibehandlung darstellen läßt. Außerdem läßt sich die offenkettige Struktur noch durch den positiven Ausfall der Polyacetylenprobe im Reduktionsversuch mit Zinkstaub belegen.

Diskussion des Reaktionsablaufes

Nach unseren Untersuchungen richtet sich der primäre Angriff des Aluminiums auf das 1-H-Heptachlor-propan (I) ausschließlich auf die Chlor-Atome der 2,3-Stellung. Ein dem als Zwischenstufe

isolierten 1-H-Pentachlor-propen-(2) isomeres 1-H-Pentachlor-propen-(1) konnte nicht nachgewiesen werden. Dies ist verständlich, da eine CCl_3-CCl_2-Gruppe leichter dechlorierbar sein sollte als eine $CHCl_2$-CCl_2-Gruppe.

Das 1-H-Pentachlor-propen-(2) ist, wie in gesonderten Versuchen festgestellt wurde, die Vorstufe aller übrigen Reaktionsprodukte. Dagegen entsteht bei der Einwirkung von Aluminium auf das Oktachlor-hexadien (III) ausschließlich das 3,4-Di-H-hexachlor-hexatrien (IV). Ein dem Hexachlor-hexatrien (V) als Vorstufe entsprechendes Oktachlor-hexadien (XX) wird offenbar leichter als III weiter dechloriert, wodurch es sich dem Nachweis entzieht.

$$CHCl\text{—}CCl\text{—}CCl_2\text{—}CCl_2\text{—}CCl\text{—}CHCl$$

XX

Dies ist ebenfalls einzusehen, da eine $-CCl_2$-CCl_2-Bindung von Metallen leichter angegriffen werden sollte als eine -CHCl-CHCl-Bindung.

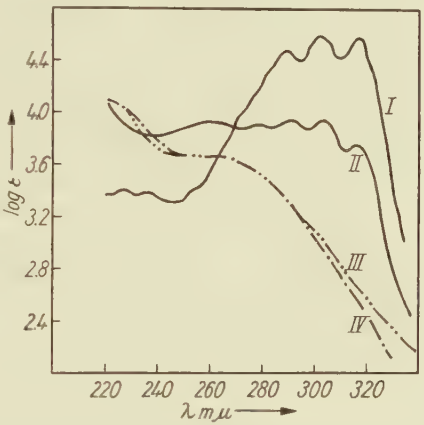


Fig. 2. UV-Absorptionsspektren I 3,4-Di-H-hexachlor-hexatrien-(1,3,5); II 1,6-Di-H-hexachlor-hexatrien vor der Ozonreinigung; III 1,6-Di-H-hexachlor-hexatrien nach 37-stündiger — IV nach 45-stündiger Ozonisation

Führt man die Dechlorierung des 1-H-Pentachlor-propen-(2) (II) mit dem milder wirkenden Natriumjodid in Aceton durch, so bleibt die Reaktion dementsprechend in der 3,4-Di-H-Reihe auf der Stufe des Oktachlor-hexadiens (III) stehen, während sie in der 1,6-Di-H-Reihe bis zu dem Hexachlor-hexatrien (V) durchläuft.

Da, wie gesagt, als primäres Dechlorierungsprodukt des 1-H-Heptachlor-propans (I) nur das 1-H-Pentachlor-propen-(2) (II) auftritt, können Reaktionsprodukte der 1,6-Di-H-Reihe nur durch Allylumlagerung des bei der Weiterdechlorierung des 1-H-Pentachlor-propen-(2) unter der Mitwirkung von Aluminiumchlorid gebildeten Tetrachlor-propenyl-kations (XXI) entstanden sein.

$$\underset{\text{II}}{CCl_2{=}CCl\text{—}CHCl_2} + AlCl_3 \rightarrow \underset{\text{XXI}}{[CCl_2{=}CCl\text{—}CHCl]^+[AlCl_4]^-}$$

$$\underset{\text{(a)}}{[CCl_2{=}CCl\text{—}\overset{\oplus}{C}HCl]} \longleftrightarrow \underset{\text{(b)}}{[\overset{\oplus}{C}Cl_2\text{—}CCl{=}CHCl]}$$

Bei dessen Entladung durch das Metall könnten entsprechend den Grenzformeln (a) und (b) unter Radikaldimerisation primär drei verschiedene Oktachlor-hexadiene entstehen[21]). Nachweisbar waren jedoch nur symmetrisch gebaute Reaktionsprodukte der 1,6- und der 3,4-Di-H-Reihe, wobei die erstgenannten stets den Hauptanteil ausmachten. Unsymmetrische Kupplungsprodukte der 1,4-Di-H-Reihe sind in dem flüssigen $C_6H_2Cl_6$ allem Anschein nach nicht enthalten, wie ein Vergleich desselben mit den Produkten der alkalischen Dehydrochlorierung von 1,3,4,6-Tetra-H-oktachlor-hexen-(1) zeigt, die erwartungsgemäß zu unsymmetrischen Di-H-hexachlor-hexatrienen führt[6]).

Beschreibung der Versuche

Einwirkung von Aluminium auf 1-H-Heptachlor-propan (I)

Jeweils 40,5 g 1-H-Heptachlor-propan[22]), 9,5 g Aluminium und 0,5 g wasserfreies $AlCl_3$ wurden in 150 ccm abs. Äther unter mechanischem Rühren und Feuchtigkeitsausschluß zum Sieden erhitzt. Die Aufarbeitung und Bestimmung des Dechlorierungsgrades geschah in der früher beim Perchlor-propen beschriebenen Weise[1]).

1. 57—58-proc. Dechlorierung mit Al-Spänen[23]). Reaktionsdauer 16 bis 30 Stunden. Wenn zwischendrin lebhafteres Sieden beobachtet wurde, mußte die Reaktion durch Kühlung gemäßigt werden. Beim Verdampfen des Äthers hinterblieben etwa 15 g Rohöl, das teilweise kristallin erstarrte. Das Rohöl wurde ohne vorherige Abtrennung der Kristalle der Hochvakuumdestillation unterworfen. Bei 0,05 mm gingen von 89—106° etwa 10 g eines gelblichen Öles über, das beim Stehen in der Kälte 2—3 g 3,4-Di-H-hexachlor-hexatrien-(1,3,5) (IV) abschied. Die vom Öl abgesaugten Kristalle hatten nach mehrmaliger Umkristallisation aus Alkohol, Aceton oder Eisessig den Schmp. 98—99°.

$C_6H_2Cl_6$ (286,8)	Ber.	C 25,12	H 0,70	Cl 74,18
	Gef.	» 25,34	» 0,85	» 74,44

Molgewicht 284,5 (nach Rast)

Zur weiteren Reinigung wurden 40 g des von den Kristallen befreiten Öles (aus einem entsprechend größeren Ansatz) noch viermal im Hochvakuum destilliert, ohne daß sich der Sdp. merklich änderte. Bei jeder Destillation blieb im Kolben ein geringer Rückstand von 3,4-Di-H-hexachlor-hexatrien-(1,3,5) (IV). In den Destillaten schieden sich mit jedem Reinigungsschritt in geringerer

[21]) Die Mesomerie des Tetrachlor-propenyl-kations (XXI) wurde bereits früher für die gleichzeitige Bildung von Trichlor-acrolein und α,β-Dichlor-acrylsäure bei der Hydrolyse von 1-H-Pentachlor-propen-(2) (II) mit Schwefelsäure verantwortlich gemacht. A. Roedig u. E. Degener, Chem. Ber. **86**, 1469 (1953).

[22]) Dargestellt nach Organic Synth. Col. Vol. II, 312.

[23]) Der früher angegebenen Zusammensetzung (loc. cit.).

Menge 1,2—0,1 g Pentachlor-benzol in farblosen Nadeln ab. Schmp. aus Alkohol 85—86°.

C_6HCl_5 (250,3)	Ber.	C 28,77	H 0,40	Cl 70,83
	Gef.	» 28,91	» 0,51	» 70,41

Schmp. der Nitroverbindung 144°[07]).

Beim Aufbewahren einer kalt gesättigten alkoholischen Lösung des Öles kristallisiert weiterhin etwas Pentachlorbenzol aus. Die Analyse des in dieser Weise gereinigten Öles ergab:

$C_6H_2Cl_6$ (286,8)	Ber.	C 25,12	H 0,70	Cl 74,18
	Gef.	» 25,57	» 0,85	» 72,85

Zur Befreiung des 1,6-Di-H-hexachlor-hexatrien-(1,3,5) (V) von dem 3,4-Di-H-Isomeren (IV) wurden 60 g Öl in 60 ccm Chloroform bei 20° 37 bis 45 Stunden lang mit Ozon behandelt und der Fortschritt der Reinigung durch Aufnahme des UV-Spektrums kontrolliert. Zur Aufarbeitung wurde das Lösungsmittel i. V. bei 25—30° abgedampft und das zurückbleibende Öl mit 50 ccm Wasser $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbad erhitzt. Die stark sauer reagierende wäßrige Schicht wurde abdekantiert, das Öl mit Natriumbicarbonatlösung ausgeschüttelt und mehrmals mit heißem Wasser gewaschen. Nach dem Aufnehmen in Äther wurde über Natriumsulfat getrocknet. Sdp. 84—86°/0,005; $n_D^{20}=1{,}5750$.

$C_6H_2Cl_6$ (286,8)	Ber.	C 25,12	H 0,70	Cl 74,18
	Gef.	» 25,71	» 0,79	» 73,42

(Die Analyse läßt noch geringe, aber unvermeidbare Verunreinigungen durch Pentachlor-benzol erkennen.)

2. Etwa 15-proc. Dechlorierung mit Al-Pulver. Reaktionsdauer etwa 30 Stunden. Die wiederholte Vakuumdestillation des Ätherrückstandes ergab 7,0 g 1-H-Pentachlor-propen-(2) (II) Sdp. 62—66°/0,5 bzw. 185°/760; $n_D^{20}=1{,}5325$ (Literaturwerte 1,5313[9]) bzw. 1,5360[15]) und 20,7 g unverändertes 1-H-Heptachlor-propan (I) Sdp. 100—105°/0,5. Zur weiteren Identifizierung wurden in 6,7 g 1-H-Pentachlor-propen-(2) bei 80° 1 Stunde lang Chlorgas eingeleitet. Beim Erkalten erstarrte die Flüssigkeit. Die Destillation ergab 1-H-Heptachlor-propan vom Sdp. 100—101°/0,3; Schmp. aus Methanol 29,5—30°.

3. Etwa 45-proc. Dechlorierung mit Al-Grieß. Reaktionsdauer etwa 50 Stunden. Durch fraktionierte Destillation des Rückstandes wurden erhalten: 5,6 g 1-H-Pentachlor-propen-(2) (II) vom Sdp. 45—47°/0,1, 1,7 g 1-H-Heptachlor-propan (I) vom Sdp. 85—90°/0,1 und 8,6 g eines gelblichen Öles vom Sdp. 114—121°/0,1, das beim Stehen in der Kälte allmählich farblose Kristalle von 3,4-Di-H-oktachlor-hexadien-(1,5) (III) abschied. Schmp. nach mehrmaliger Umkristallisation aus Alkohol 105—106°; Ausbeute 1,3 g.

$C_6H_2Cl_8$ (357,7)	Ber.	C 20,13	H 0,56	Cl 79,31
	Gef.	» 20,41	» 0,77	» 78,77

Einwirkung von Aluminium auf 1-H-Pentachlor-propen-(2)[24])

21,5 g 1-H-Pentachlor-propen-(2) wurden mit 5 g Al-Spänen in 200 ccm abs. Äther unter Zusatz von etwas $AlCl_3$ 30 Stunden unter ständigem Rühren im Sieden erhalten. Das nach der üblichen Aufarbeitung zurückbleibende Öl

[24]) Dargestellt aus 1,3-Di-H-tetrachlor-propen-(1) und anschließende Dehydrochlorierung des gebildeten 1,3-Di-H-hexachlor-propans nach H. J. Prins, Rec. **68**, 898 (1949) sowie A. Roedig u. E. Degener (loc. cit.).

ergab bei der Hochvakuumdestillation 6 g noch größtenteils unverändertes 1-H-Pentachlor-propen-(2) vom Sdp. 38—46°/0,05 und 7,5 g einer bei 95 bis 110°/0,05 übergehenden Hauptfraktion. Beim Stehen im Eisschrank schieden sich daraus 0,7 g Kristalle ab, die durch fraktionierte Kristallisation aus Aceton in 3,4-Di-H-oktachlor-hexadien-(1,5) (III) (Schmp. 105—106°) und 3,4-Di-H-hexachlor-hexatrien-(1,3,5) (IV) (Schmp. 98°) zerlegt werden konnten.

Dechlorierung von 3,4-Di-H-oktachlor-hexadien-(1,5) (III) mit Aluminium in Äther

2,5 g III vom Schmp. 105—106° wurden mit 1 g Al-Spänen und wenig $AlCl_3$ in 20 ccm abs. Äther 12 Stunden im Sieden gehalten. Nach der üblichen Aufarbeitung blieben beim Vertreiben des Äthers 1,9 g fast farbloses 3,4-Di-H-hexachlor-hexatrien-(1,3,5) (IV) zurück (95% d. Th.). Nach Umkristallisation aus Äthanol zeigte es den Schmp. 99°.

Dechlorierung von 1-H-Pentachlor-propen-(2) (II) mit Natriumjodid in Aceton

21,5 g 1-H-Pentachlor-propen-(2) wurden mit 75 g Natriumjodid in 350 ccm Aceton 30 Stunden lang unter Rühren am Rückfluß erhitzt. Die Reaktionslösung wurde in reichlich Wasser eingegossen, das ausgeschiedene Jod durch schweflige Säure reduziert und das Reaktionsprodukt in Äther aufgenommen. Durch Schütteln mit Sodalösung wurde die überschüssige schweflige Säure entfernt und die Ätherlösung dann über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Vertreiben des Äthers hinterblieb ein gelbes Öl, das der Hochvakuumdestillation unterworfen wurde:

1. Fraktion: 38°/0,05 1-H-Pentachlor-propen-(2) (etwa 1 g);

2. Fraktion: 95—110°/0,05 gelbes Öl (11 g); $n_D^{20} = 1{,}5987$;

3. Fraktion: 110°/0,05 0,75 g kristallin erstarrendes 3,4-Di-H-oktachlor-hexadien-(1,5) (III); Schmp. aus Äthanol 105—106°.

Aus dem Öl der Fraktion 2 schieden sich beim Stehen in der Kälte nochmals 1,7 g 3,4-Di-H-oktachlor-hexadien (III) ab, die abgesaugt wurden. Die durch wiederholte Hochvakuumdestillation gereinigte Hauptfraktion (Sdp. 92°/0,005; n_D^{20} 1,6020) bestand aus 1,6-Di-H-hexachlor-hexatrien-(1,3,5) (V).

$C_6H_2Cl_6$ (286,8)	Ber.	C 25,12	H 0,70	Cl 74,18
	Gef.	» 24,51	» 0,74	» 74,60

(Die Werte zeigen eine geringe Beimengung von III an.)

Reduktion der Polychlor-hexatriene mit Zinkstaub in Alkohol

Die Versuche wurden in der früher bereits ausführlich beschriebenen Weise so durchgeführt, daß man das gasförmig entweichende Polyacetylen entweder in Ilosvaysche Lösung oder in Brom-Chloroformlösung einleitete[10]).

1,25 g 3,4-Di-H-hexachlor-hexatrien-(1,3,5) (IV) wurden in 25 ccm Äthylalkohol mit 4 g Zinkstaub zwei Stunden lang am Rückfluß erhitzt. Bereits nach 20 Minuten schied sich in der Ilosvayschen Lösung das orangerote Kupfersalz des Hexa-di-in-(1,5)-en-(3) (X) ab.

Zur Gewinnung von 1,3,4,6-Tetra-H-hexabrom-hexadien-(1,5) (XI) wurden 5 g 3,4-Di-H-hexachlor-hexatrien (IV) mit 17 g Zinkstaub in 50 ccm Äthanol 50 Stunden zum Sieden erhitzt und die entwickelten Gase im Stickstoffstrom durch ein Kugelrohr mit 2-proc. Brom-Chloroformlösung geleitet. Das bromhaltige Chloroform wurde bei Raumtemperatur i. V. vertrieben, wobei ein dickes, gelbes Öl zurückblieb, das 1,5 g Kristalle abschied. Die schwach rötliche Substanz, die in Alkohol schwer löslich ist, wurde mehrfach aus Chloroform umkristallisiert. Das rein weiße Präparat hat den Schmp. 178°.

$C_6H_4Br_6$ (555,6)	Ber.	C 12,97	H 0,73	Br 86,30
	Gef.	» 13,21	» 0,74	» 87,02

Bei der Reduktion des Bromkörpers mit Zinkstaub in Alkohol entstand in der vorgelegten Ilosvayschen Lösung ein orangeroter Niederschlag.

3 g von dem kristallisierten Isomeren durch Ozonisation befreites 1,6-Di-H-hexachlor-hexatrien-(1,3,5) (V) wurden mit 5 g Zinkstaub in 25 ccm Alkohol dem gleichen Versuch unterworfen. Die Ilosvaysche Lösung färbte sich allmählich gelb und schied langsam einen orangeroten Niederschlag ab.

Einwirkung von Chlor auf 3,4-Di-H-hexachlor-hexatrien-(1,3,5) (IV)

1. Flüssiges Chlor im Einschlußrohr. 5 g IV wurden mit 12 ccm flüssigem Chlor in einem Bombenrohr eingeschmolzen und 1—2 Tage dem Licht ausgesetzt. Das überschüssige Chlor wurde dann mit durchgesaugter Luft bei 50° vertrieben, worauf das Öl alsbald kristallin erstarrte. Die Ausbeute an reinem 3,4-Di-H-dodekachlor-hexan (IX) betrug 6,3 g (70% d. Th.). Der Schmp. der farblosen Kristalle steigt nach mehrmaliger Reinigung aus Alkohol auf 108—109°.

$C_6H_2Cl_{12}$ (498,5)	Ber.	C 14,42	H 0,40	Cl 85,15
	Gef.	» 14,67	» 0,44	» 84,85

Als in Alkohol schwerer lösliches Nebenprodukt entsteht manchmal in geringer Menge (0,2 g) Perchlor-(1)-methylen-cyclo-penten-(3) (XII) vom Schmp. 183°.

2. Gasförmiges Chlor bei 165—170°. In die Schmelze von 15 g IV wurde bei 165—170° (Bad) 2 Stunden lang Chlorgas eingeleitet. Aus der beim Abkühlen erstarrenden Schmelze wurden durch mehrfaches Umkristallisieren aus Äthanol 12 g 3,4-Di-H-oktachlor-hexadien-(1,5) (III) vom Schmp. 106° gewonnen.

3. Gasförmiges Chlor bei 200°. 8 g geschmolzenes IV wurden bei 200° 2 Stunden lang mit Chlorgas behandelt. Die Schmelze färbte sich bald tiefdunkelrot und war gegen Ende der Chlorierung blaßgelb. Die erstarrte Kristallmasse wurde aus Benzin oder Ligroin umkristallisiert und mit kaltem Alkohol gewaschen. Ausbeute an Perchlor-(1)-methylen-cyclopenten-(3) vom Schmp. 183° 6,2 g.

4. Gasförmiges Chlor im UV-Licht. 40 g IV in 150 ccm CCl_4 wurden unter gleichzeitiger Belichtung mit der Labortauchlampe S 81 der Quarzlampengesellschaft Hanau 5 Stunden lang mit Chlorgas durchströmt. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels blieben 58 g zähes Öl zurück, das nicht zur Kristallisation zu bringen war. Bei der Hochvakuumdestillation geht es außerordentlich langsam bei 138—145°/0,01 über, wobei es großenteils verharzt. Ausbeute 15 g; $n_D^{20}=1{,}5820$.

$C_6H_2Cl_{10}$ (428,6)	Ber.	C 16,81	H 0,47	Cl 82,72
	Gef.	» 16,98	» 0,36	» 82,56

Bromierung von 3,4-Di-H-hexachlor-hexatrien-(1,3,5) (IV)

20 g IV wurden in 120 g CCl_4 gelöst und nach Zugabe von 12 g Brom einige Zeit dem Sonnenlicht ausgesetzt. Nach Vertreiben des Lösungsmittels und des überschüssigen Broms wurde das 3,4-Di-H-3,4-dibrom-hexachlor-hexadien-(1,5) (XIII) aus Aceton umkristallisiert. Ausbeute 30,8 g vom Schmp. 128—129°.

$C_6H_2Cl_6Br_2$ (446,6)	Ber. C 16,13	H 0,45	Cl 47,63	Br 35,78
	Gef. » 16,12	» 0,57	» 47,16, 47,93	» 36,35, 35,22

Debromierung von 3,4-Di-H-3,4-dibrom-hexachlor-hexadien-(1,5) (XIII)

1. Mit Aluminium in Äther. 3 g XIII wurden mit 1 g Al-Spänen in 40 ccm abs. Äther unter Zusatz von etwas $AlCl_3$ am Rückfluß gekocht. Nach 5 Stunden wurde der Äther vertrieben, der Rückstand mit Eis versetzt und mit Schwefelsäure angesäuert. Die zurückbleibenden Kristalle wurden mit Wasser gewaschen und aus Äthanol umkristallisiert: 1,6 g 3,4-Di-H-hexachlor-hexatrien-(1,3,5) vom Schmp. 98°.

2. Mit Lithiumaluminiumhydrid. 5 g XIII in 75 ccm abs. Äther wurden unter Eiskühlung und Umrühren langsam zu einer Lösung von 0,5 g einer etwa 43-proc. ätherischen $LiAlH_4$-Paste in 50 ccm abs. Äther zugetropft, wobei Wasserstoffentwicklung erfolgte. Der Überschuß an $LiAlH_4$ wurde durch Zugabe von wenig Essigester zerstört. Das Gemisch wurde sodann mit verd. Salzsäure bis zur Lösung des weißen Niederschlages geschüttelt. Die abgetrennte Ätherschicht wurde mit Calciumchlorid getrocknet und der Äther vertrieben. Es hinterblieben 3,2 g 3,4-Di-H-hexachlor-hexatrien-(1,3,5) (IV) vom Schmp. 98° aus Äthanol.

3. Mit Kaliumhydroxyd in Aceton. 3 g XIII in 40 ccm Aceton wurden bei Zimmertemperatur mit einer Lösung von 1 g Kaliumhydroxyd (Reinheitsgrad 80%) in 10 ccm Äthanol portionsweise unter Kühlung und Rühren versetzt. Anschließend wurde Wasser zugegeben und das ausfallende braune Kristallisat in Äther aufgenommen. Nach Trocknung und Vertreiben des Äthers fielen 2,3 g Kristalle an, die sich nach Umkristallisation aus einem Aceton-Methanol-Gemisch als reines 3,4-Di-H-hexachlor-hexatrien (IV) vom Schmp. 98° erwiesen.

4. Mit Pyridin. 2 g XIII wurden mit 20 ccm Pyridin 10 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Das Reaktionsgemisch wurde in Wasser eingetragen und vom Unlöslichen abgesaugt. Die Umkristallisation aus Äthanol ergab 0,5 g 3,4-Di-H-hexachlor-hexatrien (IV) vom Schmp. 98°.

5. Mit Acetessigester. 2 g XIII wurden in 10 g Acetessigester 7 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Die bräunliche Lösung schied beim Erkalten Kristallnadeln aus, die nach Einstellen der Lösung in Eis-Kochsalzmischung abgesaugt und mit kaltem Methanol gewaschen wurden. Ausbeute 1,2 g 3,4-Di-H-hexachlor-hexatrien-(1,3,5) (IV).

6. Durch thermische Zersetzung. 1 g XIII wurde einige Min. auf 130 bis 150° erhitzt. Die braune Schmelze entwickelte Bromdämpfe. Nach dem Erkalten ergaben sich 0,3 g 3,4-Di-H-hexachlor-hexatrien (IV) vom Schmp. 98° (aus Alkohol-Aceton).

Ozonisation von 3,4-Di-H-hexachlor-hexatrien-(1,3,5) (IV)

5 g Hexachlor-hexatrien (IV) wurden in 35 ccm Chloroform gelöst und im Laufe von 2 Stunden unter Eiskühlung mit Ozon behandelt. Das Chloroform wurde i. V. bei $< 30°$ abgetrieben. Der ölige Rückstand, aus dem sich etwas nicht umgesetztes IV kristallin abgeschieden hatte, wurde mit 50 ccm Wasser übergossen und eine halbe Stunde auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Die stark sauer reagierende Reaktionsmischung wurde dann mit Natriumbicarbonat vorsichtig neutralisiert und die neutrale Flüssigkeit ausgeäthert — (Ätherauszug A).

Die wäßrige Lösung wurde mit Salzsäure angesäuert, worauf sich nach anfänglicher Trübung ein Öl abschied, welches mit Äther ausgeschüttelt wurde. (Ätherauszug B).

Beide Ätherlösungen wurden mit Natriumsulfat getrocknet. Beim Eindampfen von A blieben 4,2 g Rückstand, aus dem sich i. V. 2,4 g Trichlor-acrolein[15]) vom Sdp. 61—62° 23; ($n_D^{20} = 1{,}5348$) abdestillieren ließen. Der Destillationsrückstand erstarrte und wurde nach dem Umkristallisieren aus Alkohol als unverändertes IV vom Schmp. 98° erkannt (1,5 g).

Das Trichlor-acrolein (XIV) wurde in 2n-salzsaurer Lösung mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin umgesetzt, wobei das 2,4-Dinitro-phenyl-hydrazon ausfiel. Nach 4-maliger Umkristallisation zeigten die orangefarbenen Nädelchen den Schmp. 229—230°.

$C_9H_5O_4N_4Cl_3$ (339,5)	Ber.	C 31,84	H 1,48	N 16,50	Cl 31,33
	Gef.	» 32,12	» 1,53	» 16,62	» 30,66

Aus dem Ätherauszug B wurde 1 g Trichlor-acrylsäure (XV) isoliert. Diese wurde mehrfach aus Benzin umkristallisiert und durch den Mischschmp. (76,5°) als solche erkannt.

Oxydativer Abbau von 3,4-Di-H-hexachlor-hexatrien-(1,3,5) (IV) mit Kaliumpermanganat

2,8 g IV wurden in 50 ccm Aceton p. A. teilweise gelöst und 8 g Kaliumpermanganat in 200 ccm Aceton p. A. langsam zugetropft. Die Permanganatlösung wurde unter lebhafter Gasentwicklung rasch entfärbt. Die mit einem CO_2-freien Luftstrom durch eine Waschflasche mit Barytwasser gesaugten Gase erzeugten eine dicke Fällung von Bariumcarbonat. Nach 2 Stunden wurde vom ausgeschiedenen Braunstein abgenutscht. Nach dem Vertreiben des Acetons hinterblieb ein intensiv stechend riechender Rückstand (0,6 g), in dem sich neben unverändertem Ausgangsmaterial geringe Mengen von Trichlor-acrolein (XIV) in Form des 2,4-Dinitro-phenylhydrazons vom Schmp. 229—230° nachweisen ließen.

0,5 g Trichlor-acrolein in 5 ccm Aceton p. A. wie vorher mit 1,5 g Kaliumpermanganat in 25 ccm Aceton p. A. behandelt, wurden ebenso in kurzer Zeit vollständig oxydativ zerstört.

Überführung von 3,4-Di-H-hexachlor-hexatrien-(1,3,5) (IV) in α,α'-Dichlor-muconsäure (XVI)

3 g IV wurden vorsichtig mit 6 ccm rauchender Salpetersäure versetzt, wobei lebhaftes Aufsieden eintrat. Nach dem Verdampfen der Salpetersäure auf dem Wasserbad wurde der Rückstand in Natriumbicarbonatlösung aufgenommen und die α,α'-Dichlor-muconsäure (XVI) durch Zugabe von Salpetersäure

abgeschieden; Ausbeute 1,5 g. Die Säure wurde mehrmals aus Eisessig umkristallisiert und mit CCl_4 gewaschen.

$C_6H_4O_4Cl_2$ (210,9)	Ber.	C 34,12	H 1,90	Cl 33,65
	Gef.	» 34,07	» 2,18	» 33,11

Dimethylester. 0,2 g α,α'-Dichlor-muconsäure wurden mit 5 ccm Thionylchlorid versetzt und mehrere Stunden am Rückfluß gekocht, bis die Substanz in Lösung gegangen war. Dann wurde das überschüssige Thionylchlorid i. V. verdampft und der Rückstand mit abs. Methanol versetzt. Aus der Methanollösung kristallisierten 0,2 g Dimethylester vom Schmp. 152—152,5° aus.

$C_8H_8O_4Cl_2$ (239,0)	Ber.	C 40,16	H 3,37	Cl 29,68
	Gef.	» 40,63	» 3,53	» 28,93

Überführung von 1,6-Di-H-hexachlor-hexatrien-(1,3,5) (V) in Pentachlor-benzol

22,8 g des durch Destillation gereinigten 1,6-Di-H-hexachlor-hexatriens (V) wurden im Stickstoffstrom 1 Stunde auf 230° erhitzt und anschließend i. V. destilliert. Bei 115—117°/0,01 destillierten im Säbelkolben 17,7 g Pentachlorbenzol über. Die erstarrte Masse, aus Alkohol umkristallisiert, zeigte den Schmp. 86°; Ausbeute 88% d. Th.

Überführung von 1,6-Di-H-hexachlor-hexatrien-(1,3,5) (V) in α-Perchlor-hexatrien-(1,3,5) (XVIII)

20 g 1,6-Di-H-hexachlor-hexatrien (V) wurden in der später beschriebenen[6]) Weise mit flüssigem Chlor im Druckrohr behandelt. 13 g des so erhaltenen viskosen, farblosen Öles vom Sdp. 125—130°/0,05, $n_D^{20} = 1{,}5740$ (wahrscheinlich $C_6H_2Cl_{10}$) wurden in 50 ccm Methanol gelöst und unter Kühlung und Rühren mit einer Lösung von 3,8 g Kaliumhydroxyd (89%) in 25 ccm Methanol tropfenweise versetzt. Nach Vertreiben des Methanols hinterblieben 7 g gelbes Öl, das im Hochvakuum gereinigt wurde. Sdp. 97°/0,07 (5,6 g); $n_D^{20} = 1{,}5783$.

3 g dieses Öles wurden zur Identifizierung der sterischen Umlagerung mittels rauchender Salpetersäure[2]) unterworfen. Hierbei ergab sich ein gelb gefärbtes Kristallisat, aus welchem nach mehrmaliger Umkristallisation aus Alkohol 0,5 g reines β-Perchlor-hexatrien-(1,3,5) (Schmp. 72°) gewonnen wurden, neben 0,05 g einer gelben Substanz vom Schmp. 282—283°. Durch den Mischschmp. (283—285°) wurde diese als Chloranil[25]) erkannt.

UV-Absorptionsspektren

Die Spektren wurden mit dem Beckman-Quarz-Spektrophotometer DU aufgenommen. Zur Messung wurden $4.5 \cdot 10^{-5}$ molare alkoholische Lösungen verwendet.

---

[25]) Das Chloranil entstammt offenbar dem das Ausgangsmaterial verunreinigenden Pentachlor-benzol.

Allylumlagerungen bei der Dehydrochlorierung von 1,3,4,6-Tetra-H-oktachlor-hexen-(1) durch alkoholische Alkalien

Von *Alfred Roedig* und *Klaus Kiepert**)

(Mit 1 Figur im Text)

Nach H. J. Prins[1]) führt die Dehydrochlorierung des durch Autokondensation von 1,3-Di-H-tetrachlor-propen-(1) leicht zugänglichen 1,3,4,6-Tetra-H-oktachlor-hexen-(1) (I) mit alkoholischem Kali zu einem Gemisch von zwei verschiedenen Hexachlorhexatrienen (II und III).

$$CHCl{=}CCl{-}CHCl{-}CHCl{-}CCl_2{-}CHCl_2$$

I

$$CHCl{=}CCl{-}CH{=}CCl{-}CCl{=}CCl_2 \qquad CHCl{=}CCl{-}CCl{=}CH{-}CCl{=}CCl_2$$

II III

Von diesen konnte H. J. Prins nur eines (Schmp. 89,7—99°) in reiner Form isolieren, wobei die Entscheidung zwischen den beiden Formeln II und III offenblieb. Eine zweite, nicht rein erhaltene Verbindung wurde als „niedriger schmelzendes Isomeres" bezeichnet.

Da das Hexachlor-hexatrien vom Schmp. 98,7 –99° sich als identisch erwies mit dem von uns früher schon auf anderem Wege erhaltenen 3,4-Di-H-hexachlor-hexatrien-(1,3,5) (IV)[2]) und an der Richtigkeit unserer Konstitutionsauffassung kein Zweifel möglich ist[3]), sahen wir uns zur Klärung des Widerspruches genötigt, uns näher mit dem von H. J. Prins beschriebenen Oktachlor-hexen (I) und dessen Dehydrochlorierungsprodukten zu befassen[4]).

Zwanglos würde sich nämlich die Bildung von 3,4-Di-H-hexachlor-hexatrien(IV)bei der Dehydrochlorierung des Oktachlor-hexens (I) nur begreifen lassen, wenn diesem die Konstitution V zukäme.

$$CCl_2{=}CCl{-}CH{=}CH{-}CCl{=}CCl_2 \qquad CHCl_2{-}CCl_2{-}CH{=}CH{-}CCl_2{-}CHCl_2$$

IV V

*) Teilauszug der Dissertation K. Kiepert, Würzburg 1955.

[1]) H. J. Prins, Rec. **68**, 217 (1949).

[2]) A. Roedig, Experientia **4**, 305 (1948).

[3]) Siehe voranstehende Abhandlung.

[4]) Siehe A. Roedig u. K. Kiepert, Chem. Ber. **88** (1955).

In diesem Falle hätte dann allerdings das primär gebildete Oktachlor-hexen (I) unter der Wirkung des Aluminiumchlorids eine doppelte Allylumlagerung erfahren müssen.

$$\text{I} \rightarrow CHCl_2—CCl=CH—CHCl—CCl_2—CHCl_2 \rightarrow \text{V}$$

Daß es sich bei dem Oktachlor-hexen weder um einen Ringkörper noch um eine Verbindung mit verzweigter Kette handeln kann, geht schon aus den Versuchen von H. J. Prins hervor[1]). Weiter spricht dafür das Ergebnis der Zinkstaub-Reduktion, wobei sich das gleiche Hexa-di-in-(1,5)-en-(3) (VI) bildet, das in Form des Hexabromids (VII) schon vorher[3]) aus dem 3,4-Di-H-hexachlor-hexatrien (IV) erhalten worden war.

$$\underset{\text{VI}}{CH{\equiv}C—CH=CH—C{\equiv}CH} \qquad \underset{\text{VII}}{CHBr=CBr—CHBr—CHBr—CBr=CHBr}$$

Die Bildung dieses Polyacetylens läßt sich nur mit den Formeln I oder V vereinbaren. Eine Entscheidung zwischen diesen beiden Formeln ist aber nicht ganz einfach. Gegenüber Ozon und Brom verhält sich das Oktachlor-hexen im Gegensatz zu dem 3,4-Di-H-hexachlor-hexatrien (IV)[3]) vollkommen resistent; dies erklärt sich viel eher durch die Annahme einer CHCl=CCl-Bindung als einer -CH=CH-Bindung, so daß aller Wahrscheinlichkeit nach die von H. J. Prins angenommene Formel I für das Oktachlor-hexen zutrifft[5]).

Den Verlauf der alkalischen Dehydrochlorierung des 1,3,4,6-Tetra-H-oktachlor-hexen-(1) (I) haben wir nun durch die folgenden Versuche einwandfrei klären können.

Bei der Vakuumdestillation der Dehydrochlorierungsprodukte war uns eine spontane Chlorwasserstoffabspaltung aufgefallen, über die H. J. Prins nichts berichtet. Wir vermuteten daher, daß das als „niedriger schmelzendes Isomeres" bezeichnete Produkt eine aus dem Oktachlor-hexen (I) entstandene chlorwasserstoffärmere Verbindung enthalten könnte.

Wie H. J. Prins angibt, gelingt die Reindarstellung des „niedriger schmelzenden Isomeren" nicht. Dies können wir in jeder Weise bestätigen, denn alle von uns in dieser Richtung unternommenen Versuche lieferten nur Kristallisate von mehr oder weniger breitem Schmelzintervall (60—65°). Schließlich haben wir eine Trennung des Gemisches auf chemischem Wege herbeiführen können. Bei der

[5]) Da die Reaktivität dieser —CH=CH-Bindung durch die beiderseitige Verknüpfung mit gesättigten hochchlorierten Resten gegenüber der von IV doch erheblich verändert sein könnte, ist also der obige Schluß, solange es an Vergleichsmöglichkeiten fehlt, nicht mit unbedingter Sicherheit zu ziehen.

Behandlung mit rauchender Salpetersäure wurden neben wenig α,α′-Dichlor-muconsäure große Mengen von Nitropentachlorbenzol vom Schmp. 144° erhalten. Da uns die α,α′-Dichlor-muconsäure als Produkt des Salpetersäureabbaues von 3,4-Di-H-hexachlor-hexatrien-(1,3,5) (IV) bereits bekannt war[3]), kann es sich also bei dem sog. niedriger schmelzenden Isomeren nur um ein Gemisch von wenig 3,4-Di-H-hexachlor-hexatrien (IV) und viel Pentachlorbenzol handeln. Dies läßt sich weiterhin beweisen, indem man ein Gemisch aus 1 Teil IV und 3—4 Teilen Pentachlor-benzol gemeinsam aus Aceton auskristallisieren läßt. Das anfallende Kristallisat hat dann tatsächlich einen Schmelzbereich von ungefähr 60—65°.

Kocht man eine Lösung des unscharf schmelzenden Gemisches mit Kaliumpermanganat in Aceton, so wird das darin zu etwa 25% enthaltene Hexachlor-hexatrien (IV) vollständig zerstört, und es bleibt reines Pentachlor-benzol in guter Ausbeute übrig.

Die Ergebnisse von H. J. Prins sind also dahingehend zu berichtigen, daß bei der Dehydrochlorierung von Oktachlorhexen (I) unter den von ihm angewandten Bedingungen der Aufarbeitung nicht ein Isomerengemisch II, III sondern das 3,4-Di-H-hexachlor-hexatrien (IV) im Gemisch mit Pentachlorbenzol erhalten wird. Letzteres kann als Vorstufe nur eine thermisch labile Substanz haben, für die außer den Formeln II und III auch noch verschiedene durch Ringschluß von II oder III hervorgegangene Hexachlor-cyclohexadiene in Frage kommen. Um diese labile Vorstufe des Pentachlor-benzols zu fassen, wurde die Aufarbeitung der Dehydrochlorierungsprodukte anders als bei H. J. Prins vorgenommen und dabei neben dem vorher weitgehend abgetrennten kristallisierten Hexachlor-hexatrien (IV) ein im Hochvakuum unzersetzt destillierbares, von Pentachlor-benzol freies Öl von der Zusammensetzung $C_6H_2Cl_6$ gewonnen.

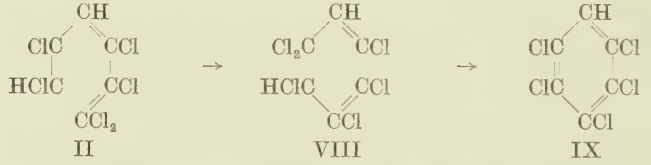
Merkwürdigerweise erwies sich das Mengenverhältnis von kristallisiertem IV und dem öligen $C_6H_2Cl_6$ weitgehend von der Natur des bei der Dehydrochlorierung als Lösungsmittel verwendeten Alkohols abhängig (s. Tab.), so daß man je nach den Versuchsbedingungen das eine oder das andere zum Hauptprodukt der Reaktion machen kann.

Dehydrochlorierung bei 0 –10° mit	% krist. $C_6H_2Cl_6$ (IV)	% öliges $C_6H_2Cl_6$
methanolischer KOH	13	84
Natrium-methylat	8,5	82,5
äthanolischer KOH	47	49
isopropylalkoholischer KOH	72,5	20
tert. butylalkoholischer NaOH	72,5	20

Was nun die Konstitution des öligen $C_6H_2Cl_6$ betrifft, so scheint in ihm, wie die folgenden Versuche zeigen, das Hexachlor-hexatrien-(1,3,5) (II) oder (III) oder ein Gemisch von II und III vorzuliegen.

Von Kaliumpermanganat in Aceton wird das Öl wie das kristallisierte Isomere[3]) augenblicklich oxydativ zerstört. Im Gegensatz dazu steht aber seine hohe Hydrolysebeständigkeit gegenüber starken Säuren, die an die der Perchlor-hexatriene erinnert.

Um ein Hexachlor-cyclohexadien — etwa der Formel VIII — kann es sich nicht handeln, da die Verbindung mit kalter alko-



holischer Kalilauge kaum reagiert und beim Erwärmen damit nur höhersiedende sauerstoffhaltige Produkte entstehen, die nicht näher untersucht wurden. Pentachlor-benzol (IX) ist so jedenfalls nicht, sondern nur durch thermische Zersetzung bei 160° zu erhalten, wobei ein offenbar sehr labiles Hexachlor-cyclohexadien-(1,3) (etwa VIII) als Zwischenstufe auftreten dürfte.

Schließlich war nicht ausgeschlossen, daß öliges und kristallisiertes $C_6H_2Cl_6$ *cis*-,*trans*-Isomere (IV) sind. Dies konnte nach ergebnislosen Umlagerungsversuchen jedoch durch eine neue Synthese von *cis*-3,4-Di-H-hexachlor-hexatrien-(1,3,5)[4]) und die Feststellung der Nichtidentität desselben mit dem vorliegenden Öl widerlegt werden. Außerdem ist das ölige $C_6H_2Cl_6$ gegen Ozon vollkommen beständig, womit der Beweis erbracht ist, daß in ihm im Gegensatz zu dem kristallisierten Isomeren keine -CH=CH-Bindung vorhanden sein kann.

Mit flüssigem Chlor im Einschlußrohr läßt sich das ölige $C_6H_2Cl_6$ glatt in ein dickflüssiges, farbloses $C_6H_2Cl_{10}$ vom Sdp. 125 bis 129°/0,05 überführen. Dieses spaltet oberhalb 250° Chlorwasserstoff und Chlor ab unter Bildung von Perchlor-benzol und kann mit Aluminium in Äther wieder in dasselbe $C_6H_2Cl_6$ zurückverwandelt werden. Auch das $C_6H_2Cl_{10}$ kann kein Cyclohexanderivat sein, sonst müßte daraus mit Zinkstaub ein Tetrachlor-benzol und mit alkoholischer Kalilauge Perchlor-benzol erhältlich sein, was nicht der Fall ist. Vielmehr fällt bei der Zinkstaub-Reduktion die Polyacetylenprobe[6]) deutlich positiv aus, und die Dehydrochlorierung liefert

[6]) A. Roedig u. A. Kling, Liebigs Ann. Chem. **580**, 20 (1953).

als alleiniges Reaktionsprodukt α-Perchlor-hexatrien, das durch Umlagerung in das β-Isomere leicht zu identifizieren ist. Demnach muß das $C_6H_2Cl_{10}$ ein Dekachlor-hexen der Formel X oder XI sein.

$CHCl_2$-CCl_2-$CHCl$-CCl_2-CCl=CCl_2; $CHCl_2$-CCl_2-CCl_2-$CHCl$-CCl=CCl_2

X XI

Daß das ölige $C_6H_2Cl_6$ nur zwei Mol Chlor addiert, steht nicht im Widerspruch mit der Annahme offenkettiger Struktur, da eine $CHCl$=CCl- und eine -CCl=CH-Bindung gegenüber Chlor stets viel reaktiver ist, als eine -CCl=CCl_2-Bindung.

Sehr merkwürdig ist allerdings, daß die Polyacetylenprobe bei dem öligen $C_6H_2Cl_6$ selbst negativ ausfällt. Bei den gewöhnlichen Präparaten, die als Verunreinigung das durch Destillation nicht abtrennbare Isomere IV enthalten, tritt in der Ilosvayschen Lösung zwar ein geringer Niederschlag auf, dieser bleibt aber aus, wenn man ein durch Ozonisation nach dem früher beschriebenen Verfahren[3]) von dem kristallisierten Isomeren befreites Öl untersucht. Die Reaktion mit Zinkstaub ist außerordentlich heftig. Irgendwelche definierten Reduktionsprodukte sind aber nicht faßbar. Die entstandenen Öle sind uneinheitlicher Natur und enthalten jedenfalls kein Tetrachlorbenzol.

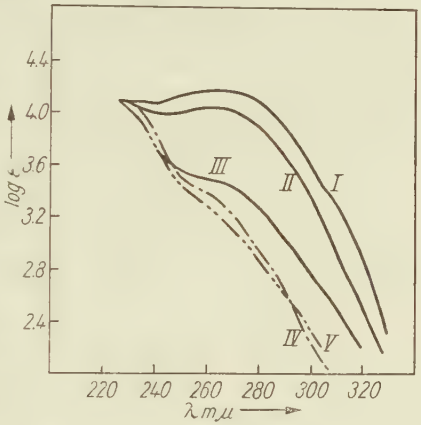


Fig. 1. UV-Absorptionsspektren in Alkohol von öligem $C_6H_2Cl_6$

I vor der Ozonreinigung; II nach 6-stündiger Ozonisation; III nach 16-stündiger Ozonisation; IV nach 30-stündiger Ozonisation; V nach 39-stündiger Ozonisation

Das UV-Spektrum des durch Ozonisation gereinigten Öles ist außerordentlich ähnlich dem des früher beschriebenen 1,6-Di-H-hexachlor-hexatrien-(1,3,5) (XII)[3]) und läßt wie dieses die bei Formel II und III vorauszusehende sterische Hinderung der Konjugation erkennen. Im übrigen ist die Verunreinigung des rohen Präparates durch das kristallisierte IV, die in Kurve I zum Ausdruck kommt, wesentlich geringer als bei dem rohen 1,6-Di-H-hexachlor-hexatrien (XII) aus 1-H-Heptachlor-propan — (Fig. 1).

$CHCl$-CCl_2-CCl=CCl-CCl=$CHCl$

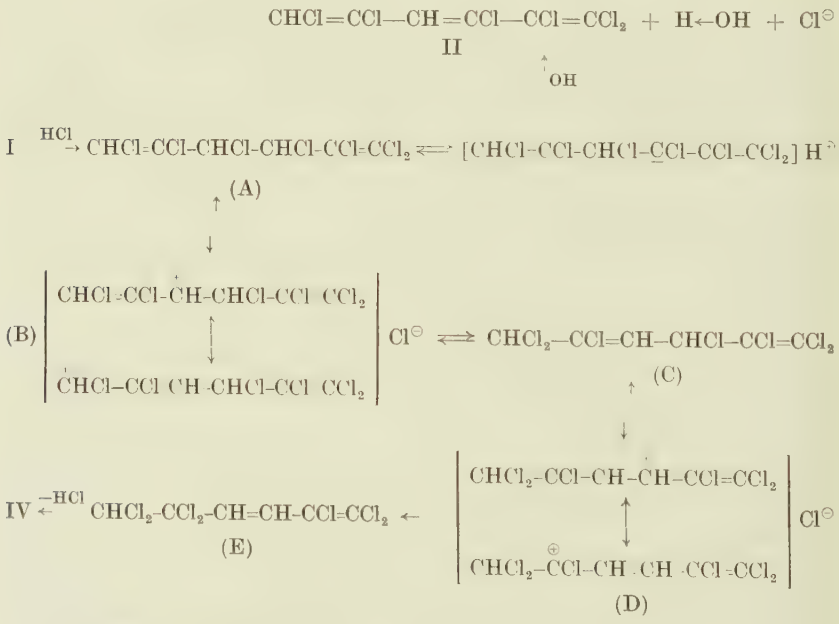
XII

Die beiden öligen $C_6H_2Cl_6$ verschiedener Herkunft stimmen auch in den chemischen Eigenschaften sehr weitgehend überein. Nur in der thermischen Beständigkeit ergeben sich Unterschiede insofern

als die cyclisierende Dehydrochlorierung zum Pentachlor-benzol bei dem Öl aus Oktachlorhexen (I) bereits bei 155—160° eintritt, während bei der isomeren Verbindung aus 1-H-Heptachlor-propan hierzu eine Temperatur von 225—230° erforderlich ist. Alle diese Befunde, bis auf das noch ungeklärte Versagen der Polyacetylenprobe, stehen mit den Formeln II und III in bestem Einklang.

Zur weiteren Erhärtung der Nichtidentität der beiden Hexachlor-hexatriene aus Oktachlor-hexen und 1-H-Heptachlorpropan haben wir schließlich noch ihre UR-Spektren aufgenommen. Dabei stellte sich heraus, daß das Spektrum des aus 1-H-Heptachlor-propan gewonnenen Öles wesentlich linienärmer ist, als das der isomeren Verbindung aus Oktachlor-hexen. Dies spricht für einen symmetrischen Molekülbau der erstgenannten Verbindung, so daß für diese Formel XII, vor der dem früher diskutierten[3]) Reaktionsablauf nach ebenfalls möglichen Formel III, den Vorzug verdient.

Abschließend fassen wir die Ergebnisse unserer Versuche folgendermaßen zusammen: Die alkalische Dehydrochlorierung des Oktachlor-hexens (I) verläuft in zwei Richtungen:



Aller Wahrscheinlichkeit nach ist A das primäre Dehydrochlorierungsprodukt, denn eine $CHCl_2$-CCl_2-Gruppe sollte leichter ein Proton abgeben als eine -CHCl-CHCl-Gruppe. A kann sich dann in verschiedener Weise weiter verändern: Entweder durch erneute Ablösung eines Protons und nachfolgende Abspaltung eines Chlor-

anions zu dem normalen Reaktionsprodukt II[7]) (E_2-Eliminierung) oder unter primärer Abdissoziation eines Chloranions. In diesem Fall wird dem zweiten Eliminierungsschritt eine doppelte Allylumlagerung B → C → D vorausgehen müssen, so daß dieser, bei E einsetzend, zu IV führt.

Einen entscheidenden Einfluß auf die Richtung des Reaktionsverlaufs hat, wie die Tabelle zeigt, das Lösungsmittel. Die Wirkung, welche die verschiedenen Alkohole auf das Isomerenverhältnis ausüben, möchten wir mit deren Assoziationsneigung in Zusammenhang bringen. Bekanntlich nimmt diese mit zunehmender Kettenlänge sowie bei dem Übergang von primären über sekundäre zu tertiären Alkoholen ab[8]). Je stärker der Alkohol assoziiert ist, um so weniger vermag er durch Bildung von Protonbrücken-Assoziaten die Ablösung des Chloranions von A zu fördern und damit die Allylumlagerung zu unterstützen. In den schwächer assoziierten Alkoholen verläuft die Allylumlagerung A → C ganz offensichtlich rascher als die E_2-Eliminierung A → II, womit dann natürlich das 3,4-Di-H-hexachlor-hexatrien (IV) Hauptprodukt wird.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Fonds der Chemie sprechen wir unseren aufrichtigen Dank für die finanzielle Unterstützung unserer Arbeit aus. Ebenso danken wir der Dynamit A. G. (Werk Rheinfelden) für die kostenlose Überlassung von Ausgangsmaterialien.

Beschreibung der Versuche

Reduktionsversuche mit Zinkstaub in Alkohol

Die Versuche wurden in der früher schon ausführlich beschriebenen Weise so durchgeführt, daß das gasförmig entweichende Polyacetylen mit Stickstoff entweder durch Ilosvaysche Lösung oder Brom-Chloroform-Lösung getrieben wurde[6]).

1,25 g Oktachlor-hexen (I)[9]), mit 4 g Zinkstaub in 25 ccm Alkohol reduziert, ergaben bereits nach wenigen Min. einen rot-orangefarbenen Niederschlag in Ilosvayscher Lösung.

2,5 g Dekachlor-hexen (X) oder (XI) mit 5 g Zinkstaub bildeten nach anfänglicher Gelbfärbung der Ilosvayschen Lösung ein rotbraunes Kupfersalz.

3 g durch Ozonbehandlung von dem kristallisierten Isomeren befreites öliges Di-H-hexachlor-hexatrien wurden mit 5 g Zinkstaub in 25 ccm Alkohol gemischt. Es trat augenblicklich eine sehr heftige Reaktion unter Selbsterwärmung ein. Nach Abklingen der Reaktion wurde noch 2 Stunden zum Sieden erhitzt. In der Ilosvayschen Lösung trat weder Verfärbung noch Fällung eines Niederschlages

---

[7]) Wir halten Formel II für das ölige Isomere für wahrscheinlicher als III, weil die $CCl^2{=}CCl$-Gruppe in A elektronenaffiner ist als die CHCl=CCl-Gruppe, so daß die Protoneliminierung bevorzugt am C_4 vor sich gehen sollte. Mit Sicherheit läßt sich darüber natürlich keine Aussage machen.

[8]) W. Biltz, Z. physik. Chem. **27**, 529 (1898); **29**, 249 (1899); K. L. Wolf u. W. Herold, Z. physik. Chem. Abt. B. **27**, 58 (1934).

[9]) Dargestellt nach den Angaben von H. J. Prins (loc. cit.).

ein. Aus dem Reduktionskölbchen ließ sich kein definiertes Reaktionsprodukt isolieren.

Ein zweiter Versuch in Eisessig verlief ebenso.

15 g reines Oktachlor-hexen (I) wurden mit 15 g Zinkstaub in 30 ccm Alkohol reduziert. Nach 10 Stunden wurde das überschüssige Brom mit dem Chloroform zusammen abdestilliert, wobei ein mit Kristallen durchsetztes gelbliches Öl hinterblieb. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Chloroform wurden farblose Kristalle vom Schmp. 177,5° erhalten, die im Mischschmp. mit 1,3,4,6-Tetra-H-hexabrom-hexadien-(1,5) (VII)[3]) keine Depression zeigten.

Identifizierung des von H. J. Prins[1]) als „niedriger schmelzendes Isomeres" bezeichneten Gemisches

a) Überführung in Nitropentachlor-benzol und α,α'-Dichlor-muconsäure.

5 g des unscharf schmelzenden Gemisches (Schmp. 60—65°) wurden mit 10 ccm rauchender Salpetersäure in einer Porzellanschale übergossen und auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft. Der kristalline Rückstand wurde mit Natrium-bicarbonatlösung behandelt, wobei geringe CO_2-Entwicklung eintrat, und die Lösung sich orange färbte. Der ungelöst bleibende Rückstand wurde abgenutscht und mit Wasser gewaschen. Nach Umkristallisation aus Äthanol zeigten die Kristalle den Schmp. 144° (etwa 4 g). Die Lassaigne-Probe war positiv. Der Mischschmp. mit Nitro-pentachlor-benzol[10]) zeigte keine Depression.

Beim Ansäuern des orangeroten Bicarbonatauszuges fielen etwa 0,8 g unschmelzbare Dichlor-muconsäure[3]) aus.

b) Beseitigung von 3,4-Di-H-hexachlor-hexatrien (IV) durch Kaliumpermanganat.

2 g der unscharf schmelzenden Kristalle wurden mit 7 g gepulvertem Kaliumpermanganat in 25 ccm Aceton am Rückfluß auf dem Wasserbad erhitzt. Die anfangs sehr heftige CO_2-Entwicklung ließ bald nach. Nach 4 Stunden wurde die tiefviolette Lösung vom ausgeschiedenen Braunstein abgenutscht und das Filtrat mit viel Wasser versetzt. Die im Filtrat ausgeschiedene Kristallmasse wurde abfiltriert und aus Aceton umkristallisiert. Es wurden 1,4 g eines rein-weißen Kristallisates gewonnen vom Schmp. 85°. Der Mischschmp. mit Pentachlorbenzol (IX) ergab keine Depression.

Darstellung von 3,4-Di-H-hexachlor-hexatrien-(1,3,5) (IV) und öligem Di-H-hexachlor-hexatrien-(1,3,5) (II) bzw. (III)

a) Mit ätha nolischer Kalilauge.

300 g Oktachlor-hexen (I) in $1^1/_2$ l Äthanol wurden unter Eiskühlung und mechanischem Rühren tropfenweise mit einer Lösung von 100 g Kaliumhydroxyd (Reinheitsgrad 89%) in 250 ccm Äthanol versetzt. Das rötlich gefärbte Reaktionsgemisch wurde sodann in 3 l Wasser eingetragen. Das abgeschiedene Kristallisat wurde abgesaugt, mit alkoholhaltigem Wasser und anschließend mit eiskaltem Alkohol nachgewaschen. Der Schmp. betrug bereits ohne Umkristallisation 98—98,5°. Im Mischschmp. mit 3,4-Di-H-hexachlor-hexatrien-(1,3,5) (IV)[3]) trat keine Depression ein. Ausbeute 113 g, entspr. 47,4% d. Th.

Im Filtrat schied sich unter der wäßrig-alkoholischen Schicht ein dunkles Öl (117 g) ab, das abgetrennt und im Hochvakuum destilliert wurde. Die Hauptfraktion hatte nach wiederholter Hochvakuumdestillation den Sdp. 90—92°/0,05; $n_D^{20} = 1{,}5891$.

$C_6H_2Cl_6$ (286,82)	Ber.	C 25,12	H 0,70	Cl 74,18
	Gef.	» 25,37	» 1,05	» 74,28

[10]) A. F. Holleman, Rec. **44**, 851 (1925).

Die Ausbeute an rohem, öligem Di-H-hexachlor-hexatrien entsprach 49% d. Th. Das Produkt ist noch mit 3,4-Di-H-hexachlor-hexatrien (IV) verunreinigt, was in den Analysenwerten nicht zum Ausdruck kommt. Beim Aufbewahren spaltet sich stets langsam HCl ab, wodurch sich das Präparat allmählich mit Pentachlor-benzol verunreinigt.

Die Befreiung von 3,4-Di-H-hexachlor-hexatrien (IV) wurde mit Ozon in der früher beschriebenen Weise[3]) vorgenommen. Die Analyse eines nach 30-stündiger Ozonbehandlung wiederholt destillierten Öles ergab folgende Werte:

C 24,88 H 1,01 Cl 74,42 $n_D^{20} = 1{,}5570$

b) Mit methanolischer Kalilauge.

307 g Oktachlor-hexen (I) in 750 ccm Methanol wurden bei 0—3° Innentemperatur tropfenweise mit einer Lösung von 111 g Kaliumhydroxyd (Reinheitsgrad 85%) in 300 ccm Methanol unter ständigem Rühren versetzt. Nach beendetem Zusatz wurde von dem ausgeschiedenen 3,4-Di-H-hexachlor-hexatrien (IV) abgesaugt und das darin enthaltene Kaliumchlorid mit Wasser weggelöst. Schmp. 98°; Ausbeute 32 g, 13% d. Th.

Das Filtrat wurde mit 3 l Wasser versetzt, wobei sich eine weiße Emulsion bildete, aus der sich allmählich ein dunkelbraunes Öl absetzte. Durch Eintragen von 200 g Kaliumchlorid wurde das Öl zur raschen Abscheidung gebracht. 206 g Rohprodukt, 84% d. Th. Die Hochvakuumdestillation ergab 188,5 g öliges Di-H-hexachlor-hexatrien vom Sdp. 93—95°/0,05; $n_D^{20} = 1{,}5915$.

In einem weiteren Versuch wurde die methanolische Kalilauge bei 35—37° zugetropft. Hierbei fiel 3,4-Di-H-hexa-chlor-hexatrien (IV) in einer Ausbeute von 29,3% an, während das ölige Isomere im Rohprodukt 67% der theoretisch berechneten Menge ausmachte.

c) Mit Natrium-methylat.

50 g Oktachlor-hexen (I) in 75 ccm abs. Methanol wurden auf — 40° gekühlt und unter mechanischem Rühren ein Teil einer aus 6,4 g Natrium in 50 ccm abs. Methanol hergestellten Natriummethylatlösung langsam zugesetzt. Da hierbei keine Reaktion erfolgte, wurde das Kältebad entfernt. Bei — 10° trat die Reaktion unter Erwärmung der Lösung bis auf 0° ein. Der Rest der Methylatlösung wurde dann unterhalb 0° zugetropft. Anschließend wurde die Suspension abgesaugt. Das nach dem Waschen mit Wasser verbliebene 3,4-Di-H-hexachlor-hexatrien (IV) zeigte nach dem Umkristallisieren aus Alkohol den Schmp. 98° (Ausbeute 3,4 g, 8,5% d. Th.).

Das Filtrat schied nach dem Versetzen mit KCl-haltigem Wasser 33 g (82,5% d. Th.) rohes öliges Di-H-hexachlor-hexatrien ab.

d) Mit isopropylalkoholischer Kalilauge.

26 g Oktachlor-hexen (I) in 50 ccm Isopropylalkohol wurden bei 5—10° Innentemperatur und ständigem Umrühren tropfenweise mit einer Lösung von 9 g Kaliumhydroxyd (89%) in 50 ccm Isopropylalkohol versetzt. Die zuvor beschriebene Aufarbeitung ergab 15 g 3,4-Di-H-hexachlor-hexatrien (IV) (72,5% d. Th.), Schmp. aus Alkohol 98° und 4,2 g rohes öliges Di-H-hexachlor-hexatrien (20% d. Th.).

e) Mit tert. butylalkoholischer Natronlauge.

26 g Oktachlor-hexen (I) in 50 ccm tert. Butylalkohol wurden unter ständiger, lebhafter Rührung mit einer Lösung von 3,3 g Natrium in 40 ccm tert. Butanol, dem 8 ccm Wasser zugesetzt waren, unter Außenkühlung nach und nach versetzt. Nach der üblichen Aufarbeitung wurden 15 g 3,4-Di-H-hexachlor-hexatrien(IV) gewonnen (72,5% d. Th.) neben 4 g rohem öligem Di-H-hexachlor-hexatrien (20% d. Th.).

Thermische Zersetzung von öligem Di-H-hexachlor-hexatrien

75 g öliges Di-H-hexachlor-hexatrien wurden allmählich erhitzt. Bei 154° setzte die Gasentwicklung ein. Bei 160° war dieselbe überaus heftig, wobei sich die Flüssigkeit rot färbte. Das Öl wurde noch 2 Stunden auf 160—180° gehalten, bis die HCl-Entwicklung aufhörte. Beim Abkühlen erstarrte das Reaktionsprodukt zu einer rötlichen, kristallinen Masse, die anschließend i. V. destilliert wurde. Bei 144—147°/15 gingen 55 g (84% d. Th.) Pentachlor-benzol über, welches nach einmaligem Umkristallisieren aus Alkohol den Schmp. 86° zeigte.

Chlorierung von öligem Di-H-hexachlor-hexatrien

10 g öliges Di-H-hexachlor-hexatrien wurden mit 25 ccm flüssigem Chlor im Bombenrohr eingeschmolzen und einige Tage dem Licht ausgesetzt. Nach dem Verdampfen des Chlors und restlosem Vertreiben desselben durch einen Stickstoffstrom bei 50° hinterblieb Dekachlor-hexen-(1) (X) bzw. (XI) als viskoses, farbloses Öl (etwa 15 g), das durch wiederholte Hochvakuumdestillation gereinigt wurde. Sdp. 125—129°/0,05; $n_D^{20} = 1{,}5773$.

$C_6H_2Cl_{10}$ (428,65)	Ber.	C 16,81	H 0,47	Cl 82,72
	Gef.	» 16,71	» 0,38	» 82,43

Thermische Zersetzung von Dekachlor-hexen-(1) (X) bzw. (XI)

2 g Dekachlor-hexen-(1) wurden 2 Stunden lang auf 265° erhitzt. Von 240° an entwickelten sich Gase (HCl und Chlor). Die Flüssigkeit färbte sich anfänglich rötlich, später dunkel. Beim Erkalten erstarrte sie zu einer dunklen, kristallinen Masse. Der Gewichtsverlust betrug 0,65 g. Nach mehrmaliger Umkristallisation aus CCl_4 wurden 0,6 g Kristalle gewonnen, die den Schmp. 225,5° zeigten und im Mischschmp. mit Perchlor-benzol keine Depression ergaben.

Dechlorierung von Dekachlor-hexen-(1) (X) bzw. (XI)

10 g Dekachlor-hexen wurden in 150 ccm abs. Äther mit 4 g Aluminiumspänen nach Zugabe von wenig Aluminiumchlorid 12 Stunden lang unter Rühren zum Sieden erhitzt. Die Reaktion ging langsam ohne Selbsterwärmung vor sich. Die Lösung färbte sich erst im Laufe mehrerer Stunden dunkel. Zur Aufarbeitung wurde auf Eis gegossen. Nach dem Trocknen der abgetrennten Ätherschicht mit Calciumchlorid wurde der Äther i. V. vertrieben. Es hinterblieb öliges Di-H-hexachlor-hexatrien (6,2 g), welches im Hochvakuum gereinigt wurde: Sdp. 90–93°/0,05; $n_D^{20} = 1{,}5910$. Identifizierung durch Überführung in Pentachlor-benzol bei 160°.

Dehydrochlorierung von Dekachlor-hexen-(1) (X) bzw. (XI)

31 g Dekachlor-hexen wurden in 25 ccm Methanol unter Zusatz von 25 ccm Äther gelöst und unter ständigem Rühren tropfenweise mit einer Lösung von 9,5 g Kaliumhydroxyd (85%) in Methanol versetzt, wobei die Innentemperatur unterhalb 6° gehalten wurde. Nach dem Absaugen vom Kaliumchlorid und Verjagen des Lösungsmittels i. V. wurden durch Hochvakuumdestillation 10 g α-Perchlorhexatrien vom Sdp. 95°/0,05 ($n_D^{20} = 1{,}5778$)[11]) erhalten.

C_6Cl_8 (355,72)	Ber. Cl 79,74	Gef. Cl 79,62

Zur weiteren Identifizierung wurden 5 g des so gewonnenen α-Perchlorhexatrien mit rauchender Salpetersäure behandelt[11]) und 2,8 g β-Perchlorhexatrien-(1,3,5) vom Schmp. 72° erhalten.

UV-Absorptionsspektren

Die Spektren wurden mit dem Beckman-Quarz-Spektrophotometer DU aufgenommen. Zur Messung gelangten $4{,}5 \cdot 10^{-5}$ molare alkoholische Lösungen.

[11]) Literaturwert: $n_D^{20} = 1{,}5770$; A. Roedig u. Mitarb., Liebigs Ann. Chem. **580**, 31 (1953).

112. Alfred Roedig und Klaus Kiepert*): Sterische Mesomeriehinderung bei Polychlor-polyenen. II. Mitteil.[1]: Perchlor-hexadien-(1.5)-in-(3) und *cis*-3.4-Di-H-hexachlor-hexatrien-(1.3.5)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg]

(Eingegangen am 24. Januar 1955)

Es wird die Darstellung von Perchlor-hexadien-(1.5)-in-(3) und *cis*-3.4-Di-H-hexachlor-hexatrien-(1.3.5) sowie verschiedener Derivate dieser Polychlorverbindungen beschrieben. An Hand von UV-Spektren und Stuart-Briegleb-Modellen von Polychlor-hexatrienen lassen sich selbst feinere Abstufungen der Beeinflussung von Konjugationseffekten durch räumliche Faktoren mit großer Deutlichkeit demonstrieren.

Bei rein aliphatisch gebauten Verbindungen sind die hier aufgezeigten, an sich schon länger bekannten Zusammenhänge[2]) unseres Wissens bisher nicht belegt worden.

Unsere andernorts mitgeteilten vorläufigen Ergebnisse über den Zusammenhang von sterischer Konjugationshinderung, Reaktivität und Lichtabsorption von Polychlor-polyenen[1]) lassen einen weiteren Ausbau dieser in mancher Hinsicht bemerkenswerten Körperklasse wünschenswert erscheinen.

Ein geeignetes Ausgangsmaterial für Arbeiten dieser Richtung in der C_6-Reihe stellt das nach H. J. Prins durch Autokondensation von 1.3-Di-H-tetrachlorpropen leicht zugängliche 1.3.4.6-Tetra-H-oktachlor-hexen-(1) (I)[3]) dar.

Durch Addition von Chlor an diese Verbindung und Dehydrochlorierung des gebildeten 1.3.4.6-Tetra-H-dekachlor-hexans (II) erwarteten wir, zu dem 3-H-Heptachlor-hexatrien-(1.3.5) (III) gelangen zu können, welches hinsichtlich der sterischen Konjugationsbeeinflussung zwischen dem bereits bekannten 3.4-Di-H-hexachlor-hexatrien-(1.3.5) und den Perchlor-hexatrienen eine Mittelstellung einnehmen sollte.

$$\underset{\text{I}}{CHCl{=}CCl{-}CHCl{-}CHCl{-}CCl_2{-}CHCl_2} \rightarrow \underset{\text{II}}{CHCl_2{-}CCl_2{-}CHCl{-}CHCl{-}CCl_2{-}CHCl_2}$$

$$\rightarrow \underset{\text{III}}{(CCl_2{=}CCl{-}CH{=}CCl{-}CCl{=}CCl_2)} \rightarrow \underset{\text{IV}}{CCl_2{=}CCl{-}C{\equiv}C{-}CCl{=}CCl_2}$$

Überraschenderweise führt jedoch die Dehydrochlorierung von II nicht zu III, sondern stets über dieses hinaus zu dem Perchlor-hexadien-(1.5)-in-(3) (IV).

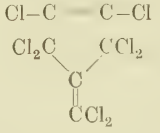
*) Teilauszug der Dissertat. Klaus Kiepert, Würzburg 1955.

[1]) I. Mitteil.: A. Roedig u. K. Kiepert, Liebigs Ann. Chem. **593**, 55 [1955].

[2]) Siehe u.a.: J. Guy, J. Chim. physique Physico-Chim. biol. **46**, 469 [1949]; E. A. Braude, E. R. H. Jones u. Mitarbb., J. chem. Soc. [London] **1949**, 1890; G. Briegleb, Angew. Chem. **62**, 536 [1950]; R. Huisgen u. W. Rapp, Chem. Ber. **85**, 826 [1952].

[3]) Recueil Trav. chim. Pays-Bas **68**, 217 [1949].

Die Addition von Chlor an das Oktachlor-hexen-(1) (I) geht nur bei 100–130° glatt in dem gewünschten Sinne vor sich[4]). Bei 200° erfolgt unter Dehydrochlorierung und Substitution Ringschluß zum Perchlor-1-methylen-cyclopenten-(3) (V). Auch bei der Behandlung mit flüssigem Chlor im Einschlußrohr findet nach der Addition eine Substitution statt, welche die Bildung von 3.4-Di-H-dodekachlor-hexan (VI) zur Folge hat.



V

$CCl_3–CCl_2–CHCl–CHCl–CCl_2–CCl_3$

VI

Für dieses früher schon durch Chlorierung von *n*-Hexan erhaltene Produkt (Schmp. 108–110°) kann die von T. van der Linden[5]) angenommene Formel VII unseren bereits mitgeteilten Versuchen nach[1]) nicht zutreffen. Schon aus räumlichen Gründen ist es äußerst unwahrscheinlich, daß die bei der erschöpfenden Chlorierung nicht mehr substituierbaren Wasserstoffatome sich in der 1.6-Stellung befinden sollten.

$CHCl_2–CCl_2–CCl_2–CCl_2–CCl_2–CHCl_2$ VII

Mit alkohol. Kalilauge läßt sich das Dodekachlor-hexan (VI) leicht zu dem bereits von H. J. Prins[6]) und von uns[7]) beschriebenen Perchlor-hexadien-(2.4) (IX) dehydrochlorieren. Das darf allerdings nicht als stichhaltiger Beweis für Formel VI betrachtet werden, da sich dahinter auch eine zweifache Allylumlagerung, entsprechend dem Übergang VII → VIII → IX, verbergen könnte.

$CCl_2=CCl–CCl_2–CCl_2–CCl–CCl_2$

VIII

$CCl_3–CCl–CCl–CCl–CCl–CCl_3$

IX

Zur Identifizierung des durch Dehydrochlorierung von II erhaltenen Perchlor-hexadien-(1.5)-ins-(3) vom Schmp. 54.5–55° haben wir, nachdem eine offenkettige Struktur durch den positiven Ausfall der Polyacetylenprobe[7,8]) erwiesen war, zunächst versucht, an die Dreifachbindung Chlor anzulagern. Es war jedoch nicht möglich, auf diesem Wege die bekannten Perchlor-hexatriene in die Hand zu bekommen. Bei Temperaturen unterhalb von 150° wurde überhaupt kein Chlor aufgenommen. Oberhalb dieser Temperatur entstand nur Perchlor-1-methylen-cyclopenten-(3) (V). Dagegen ließ sich die Dreifachbindung leicht durch Addition von 1 Mol. Brom zum 3.4-Dibrom-hexachlor-hexatrien-(1.3.5) (X) nachweisen.

$CCl_2=CCl–CBr=CBr–CCl=CCl_2$

X

$CCl_2=CCl–CO–CO–CCl=CCl_2$

XI

[4]) 1.3.4.6-Tetra-H-dekachlor-hexan (II) entsteht auch, wenn man das Oktachlor-hexen (I) bei 210° mit rauchender Salpetersäure im Einschlußrohr behandelt. Wir erwähnen diese eigentümliche Bildungsweise, weil sie die hohe chemische Beständigkeit der höheren aliphatischen Polychlorverbindungen anschaulich macht.

[5]) Recueil Trav. chim. Pays-Bas **57**, 401 [1938].

[6]) Recueil Trav. chim. Pays-Bas **68**, 419 [1949].

[7]) A. Roedig, G. Voss u. E. Kuchinke, Liebigs Ann. Chem. **580**, 24 [1953].

[8]) A. Roedig u. A. Kling, Liebigs Ann. Chem. **580**, 20 [1953].

Zu keinem brauchbaren Ergebnis führte die Ozonisierung des Dien-ins IV. Entsprechend dem Verhalten des Tolans und anderer Acetylenverbindungen[9]) war dabei möglicherweise mit dem Auftreten von Trichlor-acrylsäure und dem α-Diketon XI zu rechnen. Bei Raumtemperatur war die Verbindung gegenüber Ozon in Kohlenstofftetrachloridlösung weitgehend beständig. Bei höherer Temperatur bildeten sich nach längerer Ozoneinwirkung und anschließender Behandlung mit heißem Wasser größtenteils saure, vollkommen uneinheitliche Zersetzungsprodukte.

Wohl aber gelang es, aus dem Dien-in IV mittels rauchender Salpetersäure das Perchlor-hexadien-(1.5)-dion-(3.4) (XI) in feinen, gelben Nadeln vom Schmp. 88.5–89° darzustellen. Diese Oxydation läßt sich sehr gut mit der des Tolans vergleichen, das unter der Wirkung von Selendioxyd in Benzil übergeht[10]), wie überhaupt die Wirkung, welche die Trichlor-vinylgruppe auf benachbarte ungesättigte Gruppen ausübt, weitgehend derjenigen eines Phenylkerns zu entsprechen scheint[11]).

Einen sicheren Beweis für die Konstitution IV des Dien-ins konnten wir schließlich durch katalytische Hydrierung über Palladiumkohle erbringen. Diese ergab ein farbloses, blumig riechendes Öl (Sdp.$_{0.005}$ 80–81°) der Zusammensetzung $C_6H_2Cl_6$, das beim Erhitzen auf 275° quantitativ in das bekannte 3.4-Di-H-hexachlor-hexatrien-(1.3.5) vom Schmp. 98–99°[1]) (XII) überging.

$$CCl_2{=}CCl{-}CH{=}CH{-}CCl{=}CCl_2$$

XII

Auch durch UV-Bestrahlung in Kohlenstofftetrachloridlösung unter Zusatz von Jod konnte eine teilweise Umlagerung in diese Verbindung herbeigeführt werden.

Demnach war in Analogie zu dem Verhalten des Tolans[12,12a]) oder des noch besser vergleichbaren Hexafluor-butins[13,13a]), die ausschließlich zu *cis*-Äthylenen hydriert werden, für das neue ölige $C_6H_2Cl_6$ die *cis*- und für das kristallisierte Umlagerungsprodukt die *trans*-Konfiguration sehr wahrscheinlich.

Brom in Kohlenstofftetrachlorid wird von beiden Isomeren nur bei Belichtung rasch aufgenommen. Dabei entsteht ein und dasselbe 3.4-Di-H-3.4-dibrom-hexachlor-hexadien-(1.5) (XIII) (Schmp. 128–129°).

$$CCl_2{=}CCl{-}CHBr{-}CHBr{-}CCl{=}CCl_2$$

XIII

$$HO_2C{-}CCl{=}CH{-}CH{=}CCl{-}CO_2H$$

XIV

Wird die *cis*-Verbindung mit rauchender Salpetersäure kräftig geschüttelt, so reagiert sie fast ebenso lebhaft wie das *trans*-Isomere unter Bildung von unschmelzbarer α,α′-Dichlor-muconsäure (XIV)[1]), die in Form des Dimethyl-

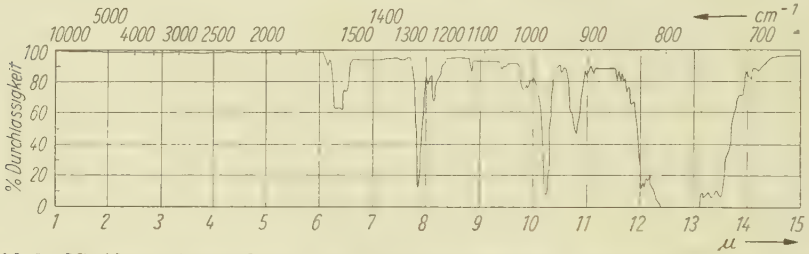
---

[9]) M. Lederer, Liebigs Ann. Chem. **583**, 29 [1953].
[10]) J. J. Postowsky u. B. P. Lugowkin, Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 852 [1935].
[11]) Vergl. A. Roedig u. E. Degener, Chem. Ber. **86**, 1469 [1953].
[12]) W. Schlenk u. E. Bergmann, Liebigs Ann. Chem. **463**, 116 [1928].
[12a]) M. M. Bourguel, Bull. Soc. chim. France [4] **45**, 1082 [1929].
[13]) A. L. Henne u. W. G. Finnegan, J. Amer. chem. Soc. **71**, 298 [1949].
[13a]) R. N. Haszeldine, J. chem. Soc. [London] **1952**, 2509.

esters (Schmp. 152–152.5°) identifiziert wurde. Anscheinend sind beide Vorgänge, die Bromierung sowohl als auch die Hydrolyse, von einer *cis*→*trans*-Umlagerung begleitet.

Zur weiteren Unterstützung der hier dargelegten Konstitutionsauffassung haben wir die IR- und UV-Spektren der reinen Verbindungen aufgenommen.

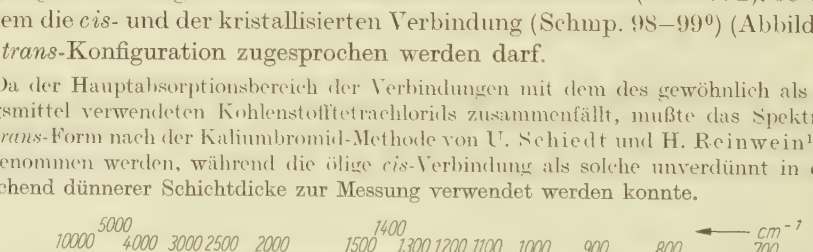
Auffällig ist zunächst das Fehlen der Bande der –C C-Bindung in dem IR-Spektrum (Abbild. 1) des Perchlor-hexadien-(1.5)-ins-(3) (IV), die normalerweise bei 2100 2240 cm^{-1} auftritt. Dies hängt nach den Untersuchungen von J. H. Wotiz und F. A. Miller[14]) mit der Symmetrie von Acetylenverbindungen zusammen. Das Fehlen der –C C-Schwingung erklärt sich aus den spektroskopischen Auswahlregeln, die bei einem Molekül mit Symmetriezentrum das Auftreten totalsymmetrischer Schwingungen im Infrarot verbieten[15]).



Abbild. 1. IR-Absorptionsspektrum von Perchlor-hexadien-(1.5)-in-(3) (IV) in Kohlenstofftetrachlorid; Konz. 0.35 Mol/*l*, Schichtdicke 0.08 mm

Von den IR-Spektren der stereoisomeren 3.4-Di-H-hexachlor-hexatriene ist dasjenige des flüssigen Isomeren wesentlich bandenreicher (Abbild. 2), so daß diesem die *cis*- und der kristallisierten Verbindung (Schmp. 98–99°) (Abbild. 3) die *trans*-Konfiguration zugesprochen werden darf.

Da der Hauptabsorptionsbereich der Verbindungen mit dem des gewöhnlich als Lösungsmittel verwendeten Kohlenstofftetrachlorids zusammenfällt, mußte das Spektrum der *trans*-Form nach der Kaliumbromid-Methode von U. Schiedt und H. Reinwein[16,17]) aufgenommen werden, während die ölige *cis*-Verbindung als solche unverdünnt in entsprechend dünnerer Schichtdicke zur Messung verwendet werden konnte.

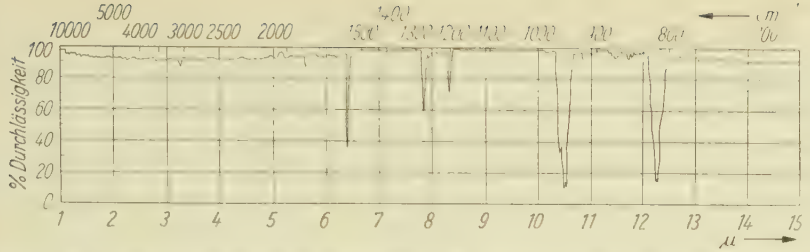


Abbild. 2. IR-Absorptionsspektrum von *cis*-3.4-Di-H-hexachlor-hexatrien-(1.3.5) (XIIb) ohne Lösungsmittel; Schichtdicke 0.035 mm

[14]) J. Amer. chem. Soc. **71**, 3441 [1949].

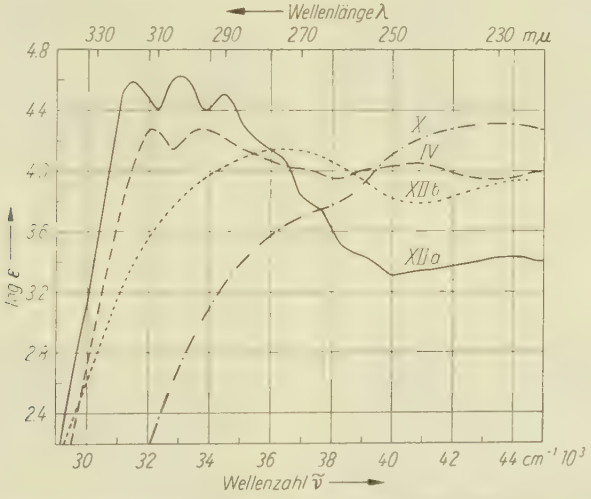
[15]) Für die Aufnahme der IR-Spektren sagen wir Hrn. Dipl.-Chem. E. Fahr, Würzburg, herzlichen Dank, ebenso für eine frdl. Beurteilung derselben Hrn. Dr. W. Lüttke, Freiburg i. Br. [16]) Z. Naturforsch. **7 b**, 270 [1952].

[17]) U. Schiedt, Z. Naturforsch. **8 b**, 66 [1953].



Abbild. 3. IR-Absorptionsspektrum von *trans*-3.4-Di-H-hexachlor-hexatrien (1.3.5) (XIIa) in Kaliumbromid (1.99 mg in 757.1 mg KBr); Schichtdicke 0.8 mm

Die UV-Absorptionsspektren (Abbild. 4) lassen folgende Zusammenhänge erkennen. Bei dem Dien-in (IV) zeigt sich deutlich die für den ebenen Bau[18]) bzw. die Starrheit der Molekel[19]) charakteristische Schwingungsfeinstruktur. Gegenüber dem gleichfalls eben gebauten *trans*-3.4-Di-H-hexachlor-hexatrien (XIIa)[1]) sind die Absorptionsmaxima (λ_{max} = 296 mμ und 311 mμ) etwas nach kürzeren Wellenlängen verschoben. Dies stimmt mit den Beobachtungen von H. H. Inhoffen und F. Bohlmann[20-22]) über die Zusammenhänge von Molekülbau und Lichtabsorption bei Poly-enen und Poly-inen überein, die bei einem Ersatz einer –CH–CH-Bindung durch eine –C C-Bindung ebenfalls eine Blauverschiebung des Absorptionsmaximums um etwa 10–15 mμ bei gleichzeitiger Erniedrigung der Extinktion feststellten



Abbild. 4. UV-Absorptionsspektren: Perchlor-hexadien-(1.5)-in-(3) (IV); 3.4-Dibrom-hexachlor-hexatrien-(1.3.5) (X); *trans*-3.4-Di-H-hexachlor-hexatrien-(1.3.5) (XIIa); *asymm. cis*-3.4-Di-H-hexachlor-hexatrien-(1.3.5) (XIIb)

[18]) E. Merkel u. Chr. Wiegand, Naturwissenschaften **34**, 122 [1947]; Z. Naturforsch. **3 b**, 93 [1948]; Liebigs Ann. Chem. **557**, 242 [1947].

[19]) G. Kortüm u. G. Dreesen, Chem. Ber. **84**, 182 [1951].

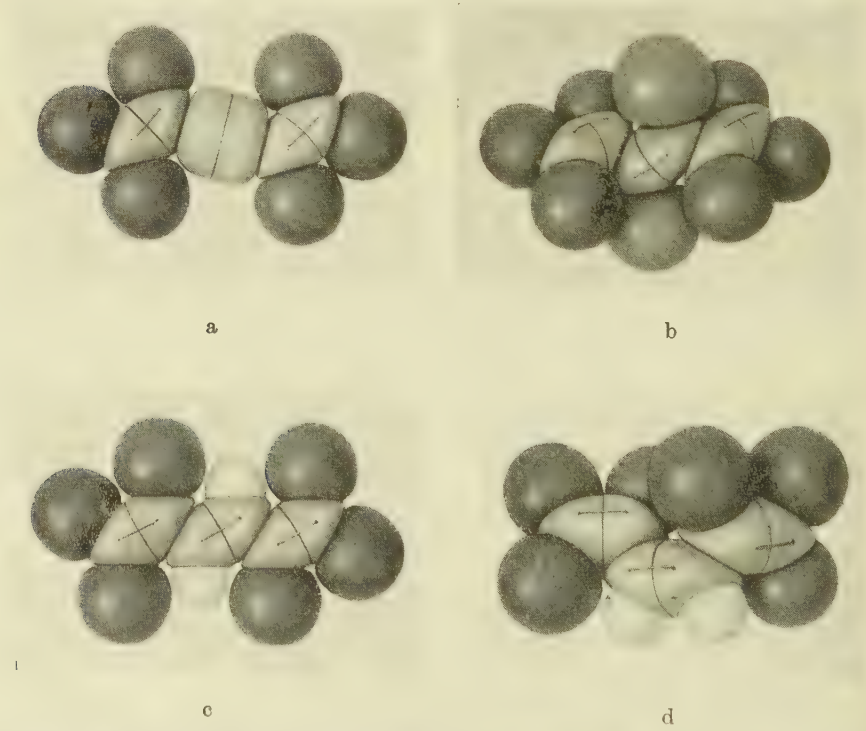
[20]) F. Bohlmann, Chem. Ber. **84**, 546, 792 [1951].

[21]) H. H. Inhoffen u. Mitarbb., Liebigs Ann. Chem. **565**, 41 u. 45 [1949].

[22]) H. H. Inhoffen, F. Bohlmann u. G. Rummert, Liebigs Ann. Chem. **569**, 231 [1950].

Sehr aufschlußreich ist ein Vergleich mit dem UV-Spektrum des 3.4-Dibrom-hexachlor-hexatriens (X), in dem die Schwingungsstruktur infolge sterischer Konjugationshinderung der drei Doppelbindungen (Verdrehungswinkel der π-Elektronenebenen an Stuart-Briegleb-Modellen $\varphi = 50^0$) bereits vollkommen verloren gegangen ist. Das Spektrum von X stimmt, abgesehen von einer geringen Rotverschiebung (4–5 mμ), nahezu völlig mit dem der ungefähr gleich weitgehend sterisch mesomeriegehinderten Perchlor-hexatriene[1,7] ($\varphi = 45^0$) überein.

Von dem *cis*-3.4-Di-H-hexachlor-hexatrien-(1.3.5) sind, wie Modellbetrachtungen an Stuart-Briegleb-Kalotten (Abbild. 5) zeigen, zwei atropisomere Formen möglich, die sich in der Symmetrie und in dem Grad der sterischen Konjugationshinderung deutlich unterscheiden. Die eine *cis*-Form besitzt eine Symmetrieebene und läßt bei einem Verdrehungswinkel von $\varphi = 60^0$ ein völlig strukturloses, dem von X und denen der Perchlor-hexatriene weitgehend entsprechendes Spektrum erwarten. Die andere *cis*-Form ist dagegen bei einer verhältnismäßig geringfügigen Verdrehung der Doppelbindungsebenen ($\varphi = 30–35^0$) völlig asymmetrisch. Wie Kurve XIIb in Abbild. 4 erkennen läßt, hat der Verlust der Starrheit bei dem Übergang von der *trans*- zu der *cis*-Verbindung, wie



Abbild. 5. Stuart-Briegleb-Kalotten. a) Perchlor-hexadien-(1.5)-in-(3) (IV); b) 3.4-Dibrom-hexachlor-hexatrien-(1.3.5) (X); c) *trans*-3.4-Di-H-hexachlor-hexatrien-(1.3.5) (XII a); d) *assymm. cis*-3.4-Di-H-hexachlor-hexatrien-(1.3.5) (XII b)

zu erwarten ist, einen eben solchen der Schwingungsfeinstruktur zur Folge, doch weist die breite Bande mit dem Maximum bei 275 mμ unzweideutig darauf hin, daß die Störung der Konjugation weit hinter derjenigen des 3.4-Dibrom-hexachlor-hexatriens und der Perchlor-hexatriene zurückgeblieben sein muß. Bei diesen Poly-enen finden sich vielmehr bei fast der gleichen Wellenlänge nur ganz schwache Andeutungen eines Maximums. Demnach dürfte die vorliegende Verbindung wohl mit großer Wahrscheinlichkeit als das *asymm. cis*-3.4-Di-H-hexachlor-hexatrien-(1.3.5) anzusprechen sein. Allem Anschein nach liegt dem eine allgemeinere, ohne weiteres verständliche Gesetzmäßigkeit zu Grunde, derart, daß bei der katalytischen Hydrierung der Dreifachbindung eines Poly-en-ins mit stark raumerfüllenden Substituenten von den möglichen atropisomeren *cis*-Formen jeweils die energieärmste, d.h. diejenige mit der möglichst weitgehendsten Konjugation gebildet wird.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Fonds der Chemie sprechen wir unseren aufrichtigen Dank für die finanzielle Unterstützung unserer Arbeit aus. Ebenso danken wir der Dynamit-A.G. (Werk Rheinfelden) für die kostenlose Überlassung von Ausgangsmaterialien.

Beschreibung der Versuche

Ausgangsmaterial:

1.3.4.6-Tetra-H-oktachlor-hexen-(1) (I) wurde durch Autokondensation von 1.3-Di-H-tetrachlor-propen[23]) mit Aluminiumchlorid in Dichlor-methan nach H. J. Prins[3]) gewonnen. $Sdp._{0.01}$ 124°; Schmp. 26–28°.

Chlorierung von 1.3.4.6-Tetra-H-oktachlor-hexen-(1) (I)

a) mit gasförmigem Chlor bei 100°: In die Schmelze von 5 g Oktachlor-hexen I wurde bei 100° 6 Stdn. Chlor eingeleitet. Die erstarrte Masse ergab, aus Äthanol umkristallisiert, 4.2 g 1.3.4.6-Tetra-H-dekachlor-hexan (II) vom Schmp. 143–143.5°.

$C_6H_4Cl_{10}$ (430.7) Ber. C 16.73 H 0.94 Cl 82.33 Gef. C 16.69 H 1.30 Cl 81.51

b) mit gasförmigem Chlor bei über 200°: In 5 g Oktachlor-hexen I wurde bei 210 bis 220° Chlor eingeleitet. Nach mehreren Stunden wurde der Chlorstrom abgestellt. Die rötlich-orangefarbene Schmelze erstarrte beim Abkühlen kristallin. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Äthanol bzw. Ligroin schmolzen die reinweißen Kristalle bei 183°; Ausb. 2.4 g. Im Misch-Schmp. mit Perchlor-1-methylen-cyclopenten-(3) (V) trat keine Erniedrigung ein.

c) mit flüssigem Chlor im Einschlußrohr: 8 g Oktachlor-hexen I wurden mit etwa 30 ccm flüssigem Chlor versetzt und im zugeschmolzenen Rohr dem Tageslicht ausgesetzt. Nach einigen Tagen wurde das Rohr geöffnet, wobei reichlich Chlorwasserstoffgas neben Chlor entwich. Der kristalline Rückstand zeigte, mehrfach aus Äthanol umkristallisiert, dann den Schmp. 108–109°. Der Misch-Schmp. mit reinem 3.4-Di-H-dodekachlor-hexan (VI)[1]) ergab keine Erniedrigung. Ausb. 9.2 g.

Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf 1.3.4.6-Tetra-H-oktachlor-hexen-(1) (I): 5 g Oktachlor-hexen I wurden im Bombenrohr mit 2 ccm rauchender Salpetersäure 2 Stdn. auf 210° erhitzt. Nach dem Öffnen des Rohres wurde die stark chlorwasserstoffhaltige Säure von dem in der Kälte allmählich erstarrenden Rückstand abdekantiert. Nach wiederholter Umkristallisation aus Äthanol ergaben sich 0.4 g Kristalle vom Schmp. 143°, die durch den Misch-Schmp. (143–143.5°) mit 1.3.4.6-Tetra-H-dekachlor-hexan (II) identifiziert wurden.

Alkalische Dehydrochlorierung von 3.4-Di-H-dodekachlor-hexan (VI) zum Perchlor-hexadien-(2.4) (IX): 22 g Dodekachlor-hexan VI in 75 ccm Äther

[23]) H. J. Prins, Friedländer **11**, 1208 [1912–1914].

und 150 ccm Methanol wurden unter ständigem Rühren unterhalb von 10° tropfenweise mit einer Lösung von 5.6 g Kaliumhydroxyd (Reinheitsgrad 89%) in Methanol versetzt und über Nacht stehengelassen. Die Lösung wurde vom ausgeschiedenen Kaliumchlorid abfiltriert und das Lösungsmittel i. Vak. vertrieben. Es blieben 18 g eines schwach gelblichen Öles zurück, das i. Hochvak. gereinigt wurde und dann farblos überging ($Sdp._{0.005}$ 116°; n_D^{20} 1.5865).

C_6Cl_{10} (426.6) Ber. C 16.89 Cl 83.11 Gef. C 16.99 Cl 82.63

Beweis der Kettenstruktur des Perchlor-hexadiens-(2.4) (IX) durch Reduktion mit Zinkstaub in Alkohol: Der Versuch wurde in der früher bereits ausführlich beschriebenen Weise[7,8]) so durchgeführt, daß das gasförmig entweichende Polyacetylen mittels Stickstoffs durch Ilosvaysche Lösung[24]) getrieben wurde.

1 g Perchlor-hexadien IX mit 4 g Zinkstaub in 25 ccm Äthanol ergab bald einen Niederschlag eines Acetylenkupfersalzes.

Thermische Zersetzung von Perchlor-hexadien-(2.4) (IX): 4 g Perchlorhexadien IX wurden bei Normaldruck destilliert. Bei 260 305° gingen beträchtliche Mengen unverändertes Perchlorhexadien als gelbes Öl über, während unter gleichzeitiger Chlorentbindung im Destillationskölbchen eine Kristallmasse (ca. 0.5 g) zurückblieb. Nach wiederholtem Umkristallisieren aus Äthanol schmolz sie bei 183°; der Misch-Schmp. mit Perchlor-1-methylen-cyclopenten-(3) (V) war ohne Erniedrigung.

Dehydrochlorierung von 1.3.4.6-Tetra-H-dekachlor-hexan (II) zu Perchlor-hexadien-(1.5)-in-(3) (IV): 25 g Dekachlor-hexan II in Äthanol wurden unterhalb von 4° langsam mit der vier Moläquivalenten[25]) Chlorwasserstoff entsprechenden Menge Kaliumhydroxyd (15 g von einem Reinheitsgrad von 87%) in Äthanol unter mechanischem Rühren versetzt. Es schied sich Kaliumchlorid ab. Der Alkohol wurde abgetrieben und aus dem krist. Rückstand das Kaliumchlorid mit warmem Wasser herausgelöst. Es hinterblieb ein beim Abkühlen erstarrendes Öl. Die in Aceton, Chloroform, Benzol und Eisessig leicht lösliche Substanz wurde aus Methanol umkristallisiert und anschließend nochmals aus Petroläther gereinigt. Ausb. 11.5 g vom Schmp. 54.5 55°.

C_6Cl_6 (284.8) Ber. C 25.30 H 0.00 Cl 74.70 Gef. C 25.25 H 0.03 Cl 74.98

0.5 g Perchlor-hexadien-(1.5)-in-(3) gaben im Reduktionsversuch mit 4 g Zinkstaub in 20 ccm Äthanol in der vorgelegten Ilosvayschen Lösung einen orangeroten Niederschlag von Triacetylenkupfer.

Einwirkung von Chlor auf Perchlor-hexadien-(1.5)-in-(3) (IV): In die Schmelze von 2.5 g Perchlor-hexadien-in IV wurde bei 150° 8 Stdn. Chlor eingeleitet. Schon bei geringem Abkühlen kristallisierte das Reaktionsprodukt aus. Durch Umkristallisation aus Ligroin wurden 2 g Kristalle vom Schmp. 182° erhalten, die, mit Perchlor-1-methylen-cyclopenten-(3) (V) gemischt, ohne Erniedrigung schmolzen.

Bromaddition an Perchlor-hexadien-(1.5)-in-(3) (IV): 3 g Perchlor-hexadien-in IV wurden in siedendem Kohlenstofftetrachlorid bis zur bleibenden Färbung mit Brom versetzt. Die rote Lösung wurde i. Vak. vom überschüss. Brom und dem Lösungsmittel befreit. Es hinterblieb ein Öl, das in der Kälte kristallin erstarrte. Durch Umkristallisation aus Äthanol wurden 4 g 3.4-Dibrom-hexachlor-hexatrien-(1.3.5) (X) vom Schmp. 70° gewonnen.

$C_6Cl_6Br_2$ (444.6) Ber. C 16.21 Cl 47.85 Br 35.95 Gef. C 16.36 Cl 47.50 Br 35.70

Überführung von Perchlor-hexadien-(1.5)-in-(3) (IV) in Perchlor-hexadien-(1.5)-dion-(3.4) (XI): 5 g Perchlor-hexadien-in IV gingen in 8 ccm rauchender Salpetersäure unter Entwicklung brauner Dämpfe mit gelber Farbe in Lösung. Die Salpetersäure wurde auf dem Wasserbad vertrieben. Das zurückbleibende gelbe Öl erstarrte in der Kälte teilweise. Die krist. Anteile, auf Ton abgepreßt, bildeten aus Alko-

[24]) L. Ilosvay v. Nagy Ilosva, Ber. dtsch. chem. Ges. **32**, 2697 [1899].

[25]) Wird nur die drei Moläquivalenten Chlorwasserstoff entsprechende Menge KOH angewendet, so wird neben Perchlor-hexadien-in IV noch unverändertes Dekachlorhexan II gefunden, welches die Isolierung des Reaktionsproduktes beträchtlich erschwert.

hol feine, gelbe Nadeln vom Schmp. 88.5–89°; Ausb. 0.7 g. Aus den Mutterlaugen konnten weitere 1.1 g gelbe Kristalle gewonnen werden.

$C_6O_2Cl_6$ (316.8) Ber. C 22.75 H 0.00 Cl 67.15 Gef. C 22.91 H 0.24 Cl 67.48

Katalytische Hydrierung von Perchlor-hexadien-(1.5)-in-(3) (IV) zu *cis*-3.4-Di-H-hexachlor-hexatrien-(1.3.5) (XII): 10 g Perchlor-hexadien-in IV in 75 ccm Essigester wurden mit 1 g Palladiumkohle mehrere Stunden in der Schüttelente hydriert. Nachdem keine Wasserstoffaufnahme mehr erfolgte, wurde das Lösungsmittel i. Vak. verjagt und das zurückgebliebene Öl i. Hochvak. destilliert. Die Hauptfraktion (7 g) vom $Sdp._{0.005}$ 80–81° wurde nach wiederholter Destillation analysiert. Klares, farbloses Öl; n_D^{20} 1.5954.

$C_6H_2Cl_6$ (286.8) Ber. C 25.12 H 0.70 Cl 74.18 Gef. C 25.36 H 0.97 Cl 73.72

Umlagerung von *cis*-3.4-Di-H-hexachlor-hexatrien-(1.3.5) in das *trans*-Isomere

a) durch Jod im UV-Licht: 0.5 g *cis*-Hexachlor-hexatrien in 5 ccm Kohlenstofftetrachlorid wurden mit einer Spur Jod versetzt und über Nacht im Quarzgefäß mit der Heraeus-Lampe bestrahlt. Nach Vertreiben des Lösungsmittels konnten ca. 0.05 g kristallisierte *trans*-Verbindung (Schmp. 98°) gewonnen werden.

b) auf thermischem Wege: 1 g *cis*-Hexachlor-hexatrien wurde im Reagensglas etwa 1 Min. gekocht. Das beim Erkalten kristallin erstarrte Produkt bildete aus Äthanol noch schwach bräunlich gefärbte Kristalle vom Schmp. 98° (0.95 g), die, aus Aceton umkristallisiert, farblos wurden (Schmp. 99°). Der Misch-Schmp. mit reinem *trans*-3.4-Di-H-hexachlor-hexatrien-(1.3.5)[1, 26]) war ohne Erniedrigung.

Überführung von *cis*-3.4-Di-H-hexachlor-hexatrien-(1.3.5) in α,α'-Dichlor-muconsäure (XIV): 1 g *cis*-Hexachlor-hexatrien wurde im Reagensglas mit 3 ccm rauchender Salpetersäure kräftig geschüttelt, worauf lebhafte Reaktion unter Erwärmung erfolgte. Beim Abkühlen schied sich eine feste Substanz aus, die nach dem Vertreiben der Salpetersäure in Natriumhydrogencarbonatlösung aufgenommen wurde (CO_2-Entwicklung und Rotfärbung). Nach dem Ansäuern mit verd. Salpetersäure wurde die ausgefallene Substanz aus Eisessig umkristallisiert und mit Kohlenstofftetrachlorid nachgewaschen: 0.5 g unschmelzbare Dichlor-muconsäure, die durch Überführung in den Dimethylester vom Schmp. 152–152.5° identifiziert wurde[1]).

Bromaddition an *cis*-3.4-Di-H-hexachlor-hexatrien-(1.3.5): 2 g *cis*-Hexachlor-hexatrien wurden in 12 ccm Kohlenstofftetrachlorid mit 0.4 g Brom im Dunkeln versetzt. Auch nach mehreren Stunden war noch keine Entfärbung eingetreten. Im Licht entfärbte sich die Lösung im Laufe weniger Minuten, worauf weitere 0.6 g Brom zugesetzt wurden, die eben noch entfärbt wurden. Nach dem Verjagen des Lösungsmittels hinterblieben 3.1 g krist. Produkt, das nach Umkristallisation aus Aceton den Schmp. 128–129° zeigte und durch den Misch-Schmp. (128–129°) mit 3.4-Di-H-3.4-dibrom-hexachlor-hexadien-(1.5) (XIII)[1]) identifiziert wurde.

Absorptionsspektren: Die IR-Spektren wurden mit dem Leitz-Infrarot-Spektrographen aufgenommen.

Die UV-Spektren wurden mit dem Beckman-Quarz-Spektrophotometer DU in $4.5 \cdot 10^{-5}$ *m* alkohol. Lösung gemessen.

[26]) A. Roedig u. K. Kiepert, Liebigs Ann. Chem. **593**, 78 [1955].